ZEITSCHRIFT

FÜR

PHYSIKALISCHE CHEMIE

124938

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

UNTER MITWIRKUNG

VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, W. H. BAKHUIS ROOZEBOOM IN AMSTERDAM
M. BERTHELOT IN PARIS, J. W. BRÜHL IN HEIDELBERG, H. LE CHATELIER IN PARIS
A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. LANDOLT IN BERLIN
O. LEHMANN IN KARLSRUHE, D. MENDELEJEW UND N. MENSCHUTKIN IN ST. PETERSBURG
W. NERNST IN GÖTTINGEN, A. A. NOYES IN BOSTON
O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, W RAMSAY IN LONDON
R. SCHIFF IN MODENA, W. SPRING IN LÜTTICH, J. THOMSEN IN KOPENHAGEN
T. E. THORPE IN LONDON

SOWIE ANDERER FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILH. OSTWALD UND **J. H. VAN'T HOFF**

PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU LEIPZIG — PROFESSOR A. D. UNIVERS. ZU BERLIN

DREIUNDVIERZIGSTER BAND

MIT 95 FIGUREN IM TEXT

LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1903

Inhalt des dreiundvierzigsten Bandes.

Heft 1.

Ausgegeben am 13. März 1903.

Referate.

Seite

Heft 3.

Ausgegeben am 9. April 1903.

Referate.

Bücherschau.

Seite

Heft 4.

Ausgegeben am 21. April 1903.

Referate:

Heft 5.

Ausgegeben am 12. Mai 1903.

Heft 6.

Ausgegeben am 22. Mai 1903.

Über die Passivität des Eisens und über an Eisenelektroden beobachtete periodische Erscheinungen.

Von

C. Fredenhagen.

(Mit 4 Figuren im Text.)

A. Über die Passivität des Eisens.

Ausgangspunkt dieser Arbeit war eine gelegentliche Untersuchung über die Ursachen des abnormen elektrochemischen Potentials des passiven Eisens, das verbunden mit dem gleichzeitigen Auftreten einer chemischen Inaktivität die wesentlichen Kennzeichen des passiven Zustandes des Eisens bildet. Im weitern Verlauf der Arbeit entstand der im Folgenden ausgeführte Gedanke über die Ursache und den Zusammenhang zwischen den abnormen chemischen und elektrochemischen Eigenschaften des passiven Eisens, dass nämlich beide auf das Vorhandensein einer Gasbeladung zurückzuführen sind. Eine abschliessende Lösung des Problems der Passivität ist hiermit nicht gegeben, da sowohl über das Wesen der Gasbeladungen, wie über die Bedingungen ihres Zustandekommens an angreifbaren Elektroden keine ausreichenden Untersuchungen vorliegen.

Luther[1]) und Haber[2]) haben in letzter Zeit wiederholt betont, dass die elektrochemischen Potentiale ihre Ursache in chemischen Umsetzungen haben, und dass jedem chemischen Vorgang ein bestimmtes Potential zukommt. Das nächste Ziel der Untersuchung war demgemäss, die chemischen Vorgänge zu erforschen, die als Ursache der abnormen Potentiale in Frage kommen, die Eisen unter den verschiedenen Bedingungen annimmt, unter denen es passiv wird.

Eisen kann als Ferroion, als Ferriion und unter besondern Bedingungen auch als Ferrit- und Ferration in Lösung gehen. Die beiden

[1]) Diese Zeitschr. **34**, 488 (1900) und **36**, 385 (1901).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 257. u. 441.

letzten Vorgänge kommen für die Erklärung der Passivität nicht in Betracht, da Eisen unter Bedingungen passiv wird, z. B. in sauren Lösungen, unter denen beide Ionenarten nicht beständig sind. Den Potentialsprung $Fe - Fe^{\cdot\cdot}$ können wir direkt messen. Nach Neumann[1]) liegt derselbe bei etwa $+ 0{\cdot}5$ Volt gegen die norm. Kalomelelektrode gemessen, auf die alle in dieser Arbeit gegebenen Potentiale bezogen sind.

Der Potentialsprung $Fe - Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ ist nicht direkt messbar, da an einer Eisenelektrode in einer Ferrisalzlösung stets die Reaktion stattfindet:

$$2Fe^{\cdot\cdot\cdot} + Fe = 3Fe^{\cdot\cdot}$$

wodurch die Konzentration der Ferriionen in der nächsten Nähe der Elektrode unbestimmt wird. Da andererseits jedoch der Potentialsprung $Fe^{\cdot\cdot} - Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ bekannt ist, so können wir mit Hilfe der von Luther aufgedeckten energetischen Beziehungen zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen eines Elements den Potentialsprung $Fe - Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ zu $+ 0{\cdot}273$ berechnen[2]). Diese Potentiale beziehen sich auf normale Konzentrationen der entstehenden Ionen; bei andern Konzentrationen ändert sich das Potential gemäss der Nernstschen Formel.

Die Potentiale des passiven Eisens liegen nun unter Umständen um mehr als 1 Volt tiefer als diese Werte, und das in Lösungen, die praktisch überhaupt keine Eisenionen enthalten, z. B. in reiner Salpetersäure. Es liegt daher auf der Hand, dass der Auflösungsvorgang des unveränderten Eisens diese passiven Potentiale nicht verursachen kann.

Wir wollen jetzt dazu übergehen, die bisher aufgestellten Ansichten über die Natur des passiven Zustandes näher zu betrachten und bezüglich ihrer Übereinstimmung mit den experimentellen Thatsachen zu prüfen. Vorangestellt sei die Ansicht Hittorfs[3]), der seine experimentellen Erfahrungen über das Verhalten des passiven Eisens dahin zusammenfasst, dass es einem „Zwangszustande" gleiche, den das Eisen unter dem Einfluss der passivierenden Mittel annehme, und der mit der Wirkung dieser von selbst verschwinde. Eine besondere Theorie über die Natur dieses Zwangszustandes entwickelt er nicht, da ihm das experimentelle Material hierzu nicht ausreichend erscheint. Weiter als diese nur das experimentelle Verhalten des passiven Eisens schildernde Auffassung geht die von Faraday[4]) und eine andere kürzlich von Finkelstein[5]) aufgestellte Ansicht. Beide stimmen darin überein, dass

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 193 (1894).
[2]) Luther, Diese Zeitschr. **36**, 385 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **34**, 385 (1900).
[4]) Ostwald, Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre. S. 702.
[5]) Diese Zeitschr. **39**, 91 (1902).

sie die Passivität auf eine das Eisen bedeckende feste Phase zurückführen, die es vor dem Angriff der Säure schützt. Faraday nimmt — übrigens mit ziemlichem Vorbehalt[1]) — die Bildung einer das Eisen völlig bedeckenden schwer löslichen Eisensauerstoffverbindung an, und Finkelstein denkt an das Entstehen einer besondern metallischen Modifikation des Eisens.

Diese beiden Theorien führen zu verschiedenen Bedingungen über den Eintritt des passiven Zustandes. Die Bildung einer besondern metallischen Modifikation müsste unabhängig von der Natur des Elektrolyten bei einem bestimmten Potential erfolgen, während für die Entstehung eines Oxydes eine bestimmte Konzentration des an der Elektrode entwickelten Sauerstoffs, also ein von dem Säuretiter des Elektrolyten abhängiges Potential erforderlich wäre. Der Eintritt der Passivität erfolgt nun in den verschiedenen Elektrolyten bei verschiedenen Potentialen, worauf wir weiter unten noch näher eingehen werden. Hierdurch ist also die Annahme einer besondern metallischen Modifikation hinfällig. Finkelstein nimmt allerdings eine metallische Modifikation variabler Zusammensetzung an; doch müsste man auch hier erwarten, dass sich bei einem bestimmten Potential unabhängig von der Natur des Elektrolyten ein bestimmter Zustand der Passivität ausbildete, was nicht zutrifft. Ausserdem müsste sich eine metallische Modifikation variabler Zusammensetzung mit steigender Spannung allmählich ausbilden und einen durchaus stetigen Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand bedingen, was damit im Widerspruch steht, dass der Eintritt der Passivität in allen Fällen, in denen der Elektrolyt in der Nähe der Elektrode sauer ist, plötzlich erfolgt. Finkelstein führt deshalb die Annahme ein, dass das nahezu reine Ferrieisen — er denkt sich die edle Modifikation des Eisens aus Ferro- und Ferrimetall zusammengesetzt — beständiger ist als die dazwischen liegenden Legierungen von Ferri- und Ferrometall, obwohl es von dem Gleichgewicht mit dem unveränderten Eisen weiter entfernt ist als diese. Viel Wahrscheinlichkeit bietet diese Annahme nicht.

Da indes Finkelstein einen Beweis für die Existenz einer edlen Modifikation des Eisens gefunden zu haben glaubt[2]), so müssen wir näher hierauf eingehen. Sein Beweis stützt sich darauf, dass nach seinen Versuchen über die Polarisation von Eisenlösungen an einer Platinspitze wohl ein kathodischer, aber kein anodischer Knickpunkt existiert. Es lässt sich jedoch zeigen, dass dies Ergebnis ein zu-

[1]) Vergl. Hittorf, loc. cit. [2]) Loc. cit.

fälliges, durch die Zusammensetzung der verwandten Lösungen bedingtes ist.

Das Potential einer Platinelektrode in einer Eisenlösung lässt sich durch die Formel darstellen:

$$E = RT \ln \frac{x}{1-x} + C,$$

worin x den Bruchteil des Gesamtgehaltes an Eisenion bedeutet, der als Ferriion zugegen ist. Diesem Ausdruck entspricht eine bilogarithmische Kurve[1]). Bei einem Polarisationsversuch ändert sich x mit der Stromstärke. Wir können daher bei umkehrbaren Vorgängen x der Stromstärke proportional setzen. Diese bilogarithmische Kurve entspricht einer nach dem Nernst-Glaserschen[2]) Verfahren zur Bestimmung von Knickpunkten unter solchen Versuchsbedingungen aufgenommenen Zersetzungskurve, bei denen die Umsetzungen umkehrbar erfolgen, und die Stromstärken stets so gewählt sind, dass in der Lösung keine Konzentrationsdifferenzen eintreten. Halten wir diese Bedingungen nicht ein, so erhalten wir Kurven, die von der regelmässigen Gestalt der bilogarithmischen Kurve je nach den Versuchsbedingungen mehr oder weniger abweichen, ihr jedoch insofern ähneln, als jede von ihnen zwei starke Krümmungen besitzt, die man, wenn man will, als Knickpunkte bezeichnen kann. Gehen wir von sogenannten reinen Ferri- oder Ferrolösungen aus, so erhalten wir nach kurzer Polarisationsdauer in Ferrilösungen bei kathodischer und in Ferrolösungen bei anodischer Polarisation einen dieser Knickpunkte. Wenden wir dagegen Ferri-Ferrolösungen an, so wird die Polarisationskurve bei Vermeidung allzugrosser Konzentrationsdifferenzen in den Elektrolyten keine besondern Krümmungen aufweisen, bis wir wiederum in das Gebiet der nahezu reinen Lösungen gelangt sind.

Finkelstein hat nun zu seinen Versuchen einerseits nahezu reine Ferrilösungen, anderseits aber Ferrolösungen mit einem beträchtlichen Gehalt an Ferriion verwandt, wie sich aus den von ihm gegebenen Daten nachweisen lässt. Im stromlosen Zustande gilt für das Potential einer Platinelektrode in einer Eisenlösung die Peterssche Formel. Wenn wir also das Potential der noch nicht polarisierten Elektrode kennen, so können wir hieraus mit Hilfe der anderweitig vorliegenden Daten[3]) die Zusammensetzung der verwandten Lösungen berechnen. Es ergibt sich aus den Finkelsteinschen Angaben, dass die zu den Versuchen

---

[1]) Peters, Diese Zeitschr. **26**, 193 (1897).
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **4**, 355. [3]) Peters, loc. cit.

benutzten Ferrichloridlösungen mehr als 99·5% Ferriion enthielten, während von den Ferrochloridlösungen die 0·1-norm. nur etwa 93% und die 0·001-norm. sogar nur gegen 50% Ferroion enthielt. Finkelstein konnte also bei den gleichen Versuchsbedingungen, bei denen er in den Ferrilösungen bei kathodischer Polarisation Knickpunkte erhielt, in den verwandten Ferrolösungen bei anodischer Polarisation die gesuchten Knickpunkte nicht erhalten. Erwähnen möchte ich noch, dass Polarisationsversuche, die von mir allerdings unter anderm Gesichtspunkte angestellt wurden, den theoretischen Verlauf nahmen und die Existenz beider Knickpunkte ergaben[1]. Die von Finkelstein vermutete Existenz einer edlen metallischen Modifikation des Eisens wird also durch das angegebene Experiment nicht bestätigt.

Wir kehren zu unserm Ausgangspunkt zurück und wollen jetzt die Annahme Faradays erörtern, welche die Passivität des Eisens auf die Bildung einer das Eisen bedeckenden Eisensauerstoffverbindung zurückführt. Diese Annahme erklärt, dass der Eintritt der Passivität in sauren und alkalischen Lösungen bei verschiedenen Potentialen erfolgt. Um sie aber mit der Tatsache in Einklang zu bringen, dass es verschiedene stetig ineinander übergehende Grade der Passivität giebt, muss man zu besondern Annahmen greifen. Man kann annehmen, dass es sich nicht um ein einheitliches Oxyd, sondern um eine Eisensauerstoffverbindung variabler Zusammensetzung handelt, oder dass sich auf der anfänglich gebildeten Oxydschicht, die man als leitend ansehen kann, eine Gasbeladung ausbildet, und dass die stetig anwachsenden Potentiale des passiven Eisens auf diese zurückzuführen sind. Oder wir können auch annehmen, dass die Dicke der fraglichen Oxydschicht innerhalb der molekularen Dimensionen bleibt, und eine Erklärung der schiedenen stetig ineinander übergehenden Grade der Passivität darin sehen, dass in diesen Dimensionen elektromotorisch wirksame Stoffe kein bestimmtes, sondern ein von der Dicke der wirksamen Schicht abhängendes Potential zeigen[2].

Es liegen jedoch einige experimentelle Ergebnisse vor, die die weitere Durchführung der Annahme, dass die Passivität des Eisens durch eine Oxydschicht bedingt ist, ziemlich erschweren. So ist von

---

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 396.

[2] Für sehr dünne Metallschichten ist der experimentelle Nachweis der innerhalb der molekularen Dimensionen auftretenden Änderungen des Potentials von Oberbeck erbracht worden (Wied. Ann. **21**, 139 und **31**, 337). Für sehr dünne Schichten der Superoxyde von Blei und Mangan ist der Nachweis des analogen Verhaltens bisher nicht gelungen (Schreber, Wied. Ann. **36**, 662).

Hittorf[1]) der Nachweis erbracht worden, dass das schützende Oxyd eine bisher unbekannte Verbindung sein muss, da alle bekannten Eisensauerstoffverbindungen nicht die erforderlichen Eigenschaften besitzen. Der gleiche Forscher[2]) hat nachgewiesen, dass das in Frage stehende Oxyd einem „Zwangszustande" gleichen müsse, da die Passivität von selbst verschwindet, sobald die passivierenden Ursachen zu wirken aufhören[3]). Die Oxydschicht muss des weitern, wie wir im Folgenden sehen werden, die besondere Eigenschaft haben, dass sie das Eisen vor dem Angriff einiger Stoffe, wie Chlor, Brom- und Jod nicht zu schützen vermag, auch wenn die Versuchsbedingungen so liegen, dass eine Reduktion der Oxydschicht ausgeschlossen ist. Ganz aus dem Rahmen dessen, was die Annahme einer Oxydschicht erklären kann, fällt endlich die Tatsache heraus, dass Eisen in Cyankaliumlösungen durch anodische Polarisation passiv wird. Man kann daher sagen, dass das Problem der Passivität auch durch die Annahme einer schützenden Oxydschicht nicht befriedigend gelöst wird, zumal der Nachweis, dass eine solche tatsächlich existiert, bisher auf keine Weise zu erbringen war.

Wir wollen nun von jeder Vorstellung über die Ursache der Passivität absehen und unsere Aufmerksamkeit allein auf die experimentell verfolgbaren Vorgänge lenken, die den Übergang des Eisens aus dem aktiven in den passiven Zustand begleiten. Die theoretisch einfachsten Bedingungen, unter denen Eisen passiv wird, sind gegeben, wenn wir Eisen in verdünnter Schwefelsäure anodisch polarisieren. Versuche dieser Art sind schon von Corsepius[4]) und in letzter Zeit von Finkelstein[5]) ausgeführt und beschrieben worden. Da jedoch die Angaben beider in manchen Beziehungen nicht ausreichen, so sind im Folgenden die Ergebnisse eines Polarisationsversuches ausführlich dargestellt worden.

In Fig. 1 ist eine Passivierungs- mit anschliessender Aktivierungs- und neuer Passivierungskurve wiedergegeben, die in 0·1-norm. Schwe-

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

[3]) Heathcote (Diese Zeitschr. **37**, 368. 1901) ist allerdings besonders auf Grund des folgenden Versuches der Ansicht, dass die Passivität nicht von selbst verschwindet. Er passivierte Eisenstäbe in Salpetersäure, brachte sie nach schnellem Abschwenken der anhaftenden Säure in ein Vakuum von 7—8 mm und fand nach vier Tagen noch ungefähr 50% der Eisenstäbe im passiven Zustande. Doch vermag ich diesen Versuch nicht in diesem Sinne als beweisend anzusehen, weil es, wie auch Finkelstein hervorhebt, nicht sicher ist, wann die letzte anhaftende Schicht der Salpetersäure verdampft. Vergl. ausserdem die Ausführungen S. 26.

[4]) Dissertation München 1887 oder Beiblätter **11**, 242. [5]) Loc. cit.

Tabelle 1.

Verlauf der Polarisation einer Eisenspitze in 0·1-norm. H_2SO_4. Die Potentiale sind gegen die norm. Kalomelelektrode gemessen. Die Stromstärken sind in Zehntausendstel Ampère angegeben. (In der Zeichnung sind die Angaben über die Stromstärke auf ein Drittel reduziert.) Die in einer Reihe stehenden Angaben beziehen sich auf dieselbe Zeit, die in derselben Rubrik enthaltenen auf dieselbe Polarisationsspannung.

Zeit in Minuten	Polarisationsspannung	Ausschlag des Ampèremeters	Potential der Eisenspitze
			+ 0·625
0	0·00	21	
5			+ 0·469
5	0·16	36	
10			+ 0·385
10	0·33	54·6	
15			+ 0·276
15	0·50	67·5	
20			+ 0·152
20	0·67	78	
25		72	+ 0·012
25	0·84	88·5	
30		75	— 0·112
30	0·93	81	
35		64·5	— 0·264
35	1·00	69	
36			— 0·280
37		0	— 0·401
40			— 0·461
40	1·08	0	
45			— 0·728
45	1·00	0	
50			— 0·668
50	0·93	0	
55			— 0·585
55	0·84	0	
60			— 0·503

Zeit in Minuten	Polarisationsspannung	Ausschlag des Ampèremeters	Potential der Eisenspitze
60	0·75	0	
65			— 0·421
65	0·67	0	
70			— 0·353
70	0·63	0	
75			— 0·311
75	0·59	0	
80			— 0·279
80	0·54	0	
81			— 0·240
83		60	+ 0·103
85			+ 0·103
85	0·84	87	
90			— 0·120
95	0·93	93	
100			— 0·176
100	0·97	96	
105		87	— 0·245
105	1·00	86·4	
107		78·6	— 0·310
110		86·0	— 0·291
110	1·04	87	
113		105	— 0·250
115		93	— 0·280
115	1·08	105	
117		0	— 0·710
120		0	— 0·720

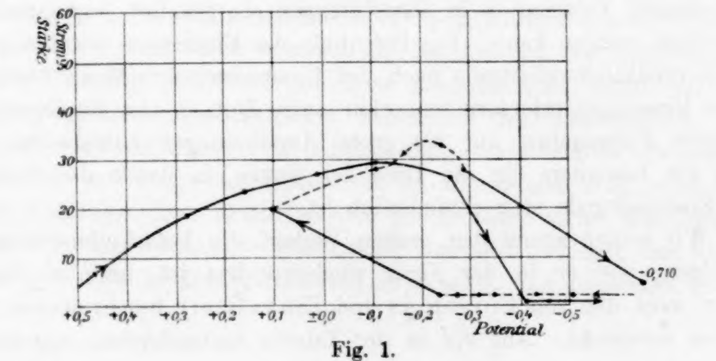


Fig. 1.

felsäure an einer Eisenelektrode erhalten wurde. Tabelle 1 berichtet über den zeitlichen Verlauf der Polarisation und gibt die zu den gemessenen Potentialen gehörigen Polarisationsspannungen und die jeweilig beobachteten Stromstärken an. Die benutzte Eisenelektrode hatte eine Länge von ungefähr 4 mm bei 1 mm Durchmesser. Die Kathode bestand aus einer platinierten Platinelektrode von 5 : 1·5 qcm Oberfläche. Die zwischen der Platinkathode und der Eisenanode herrschende Polarisationsspannung wurde durch Abzweigung von einem grossen Akkumulator hergestellt. Den zeitlichen Verlauf der Messungen habe ich angegeben, da die Gestalt der Kurven sich als ziemlich abhängig erwies von der Geschwindigkeit, mit der die Polarisationsspannung verändert wurde, und noch mehr davon, wann die Ablesungen des Ampèremeters ausgeführt wurden. Sofort nach Erhöhung der Polarisationsspannung schnellt die Stromstärke um mehr oder weniger empor. Sie geht aber in der Regel in wenigen Sekunden wieder etwas zurück, um bei einem etwas geringerm Werte nahe konstant zu werden. Es entspricht dies schnelle Ansteigen und wieder Abfallen dem sogen. Ladungsstrom unangreifbarer Elektroden. Die erste Ablesung wurde daher erst einige Sekunden nach Änderung der Polarisationsspannung gemacht. Unter Umständen erfolgt nach dem ersten schnellen Abfallen der Stromstärke ein allmähliches weiteres Sinken. Alsdann wurde nach einigen Minuten eine neue Ablesung gemacht. Wenn diese nicht angegeben, blieb die Stromstärke konstant auf dem ersten Werte. In der Zeichnung sind nur die Werte der Stromstärken eingetragen, die wenige Sekunden nach Erhöhung der Polarisationsspannung abgelesen wurden. Die Tabelle zeigt, dass diese Werte mit der Zeit ziemlichen Änderungen unterworfen sind. Die Ursache dieser Änderungen ist auf eine sich mit der Zeit verstärkende Polarisation der Eisenspitse zurückzuführen, da die grosse Platinelektrode bei kathodischer Polarisation in Säurelösungen als ziemlich unpolarisierbar angesehen werden kann. Die Potentiale der Eisenspitze wurden gegen die Normalkalomelelektrode nach der Kompensationsmethode bestimmt. Diese Messungen erfordern immerhin einige Zeit, so dass die ihnen beigefügten Zeitangaben nur als grobe Annäherungen aufzufassen sind. Dies gilt besonders für die Teile der Kurve, in denen das Potential der Eisenelektrode sehr veränderlich ist.

Wir wollen zuerst den groben Verlauf des Polarisationsversuches verfolgen, wie er in der Figur wiedergegeben ist, und im wesentlichen auch den von Corsepius und Finkelstein beschriebenen Versuchen entspricht. Auf die in der Tabelle verzeichneten, von beiden

Beobachtern nicht berücksichtigten Schwankungen kommen wir später zu sprechen. Wir sehen aus der Zeichnung, dass die Stromstärke mit dem Abfallen des Potentials der Eisenelektrode in einem schwachen Bogen ansteigt, bis das Potential ungefähr den Wert — 0·28 erreicht hat. Dann sinkt die Stromstärke sehr schnell auf den Wert eines sogenannten Reststromes herab, wie er an unangreifbaren Elektroden auftritt, bevor der Zersetzungspunkt der Anionen des Elektrolyten erreicht ist[1]). Das Potential der Elektrode fällt gleichzeitig sehr schnell bis auf ungefähr — 0·7, so dass in der Mehrzahl der Versuche Potentiale, die zwischen den Werten — 0·28 und — 0·7 liegen, kaum mit Sicherheit nachzuweisen sind. Wenn wir durch Erhöhung der Polarisationsspannung das Potential der Elektrode weiter bis zum Eintritt der Gasentwicklung erniedrigen, so beginnt auch die Stromstärke wieder zu steigen. Bei dem hier geschilderten Versuche wurde die Polarisationsspannung allmählich verringert, wodurch das Potential der Eisenelektrode zu steigen begann. Es gelang auf diese Weise, an dem Eisen alle zwischen — 0·7 und ungefähr — 0·24 liegenden Potentiale zu messen, während die Stromstärke andauernd auf dem Werte eines Reststromes blieb. Dann stieg die Stromstärke plötzlich sehr stark an, und das nächste Potential, das gemessen werden konnte, lag bei + 0·1. Nun wurde die Polarisationsspannung wieder erhöht, und ebenso wie vorhin sank das Potential der Eisenelektrode allmählich herab, während die Stromstärke zunahm. Bis bei einem Potential von ungefähr — 0·29 der plötzliche Absturz der Stromstärke erfolgte, und gleichzeitig das Potential ganz bedeutend abnahm, so dass der nächste Wert, der gemessen werden konnte, bei ungefähr — 0·71 lag.

Während der Polarisation finden an der Elektrode eine Reihe von chemischen Vorgängen statt. Wenn wir eine angreifbare Elektrode in verdünnter Schwefelsäure anodisch polarisieren, so wird im allgemeinen die Stromleitung in zweifacher Weise erfolgen, nämlich durch Bildung von Metallionen und durch Abscheidung der Anionen des Elektrolyten. Letzterer Vorgang führt in verdünnter Schwefelsäure, wenn wir die Zwischenprodukte unberücksichtigt lassen, zu der Abscheidung von Sauerstoff. Ausser diesen, die Stromleitung vermittelnden Prozessen erfolgen an einer angreifbaren Elektrode im allgemeinen noch rein chemische Vorgänge. Das Metall löst sich in der Säure unter Wasserstoffentwicklung, der entwickelte Wasserstoff verbindet sich mit dem elektrochemisch abgeschiedenen Sauerstoff zu Wasser, und ausserdem greift

[1]) Finkelstein, loc. cit.

der Sauerstoff das Metall unter Oxydbildung an. Welche dieser Vorgänge überwiegen, wird für die einzelnen Metalle verschieden sein und muss durch das Experiment entschieden werden.

Der Anteil, den die Abscheidung von Anionen an der Stromleitung nimmt, hängt von dem, dem Auflösungsvorgang des Metalles entsprechenden Potential, von der Entladungsspannung der Anionen (die eine andere ist, wenn sie mit der Elektrode reagieren), ihrer Konzentration und von der Bildungsgeschwindigkeit der Metallionen ab. Wenn die Vergrösserung der Stromstärke allein durch eine vermehrte Bildung von Metallionen bewirkt wird, bleibt das Potential der Elektrode ziemlich ungeändert. (Eine geringe Änderung wird durch die sich ändernde Konzentration der Metallionen bedingt.) Wenn aber der Anteil der Abscheidung der Anionen an der Stromleitung wächst, wird die Konzentration der Anodenprodukte an der Elektrode grösser, und das Potential der Elektrode hängt von der gerade erreichten Konzentration der Anodenprodukte ab. Die Elektrode ist alsdann polarisierbar. Bei der Abscheidung der Anionen handelt es sich in der Regel im Endprodukt um eine Abscheidung von Gasen, weshalb wir in den meisten Fällen von einer Gaspolarisation sprechen können.

Die Polarisation einer Elektrode kann übrigens nicht nur durch den elektrischen Strom, sondern auch durch Oxydationsmittel hervorgebracht werden, da sich die oxydierende Kraft eines Oxydationsmittels auch in einer Tendenz zur Erzeugung von Gasbeladungen äussern muss[1]).

An der Eisenelektrode findet, bevor der Polarisationsstrom geschlossen ist, nur die unter Wasserstoffentwicklung erfolgende chemische Auflösung des Eisens statt. Diesem Vorgange entspricht das erste in der Tabelle verzeichnete Potential von $+0{\cdot}625$. Nach Schluss des Polarisationsstromes kommen die die Stromleitung vermittelnden Reaktionen, die Bildung von Eisenionen und die Abscheidung von Sauerstoff hinzu. Dass beide Vorgänge an der Stromleitung beteiligt sind, sehen wir an den zu Boden sinkenden Schlieren und daran, dass die Eisenelektrode stark polarisierbar ist. Da an der Elektrode somit

---

[1]) Wie ich gelegentlich einer andern Publikation von dem Autor erfahren habe, ist dieser Gedanke zuerst von Bredig (Maandblad voor Naturwetenschappen Nr. 4, 1894) im Anschluss an die Tatsache geäussert worden, dass zwischen den Potentialen einer sauren und einer alkalischen Hydroxylaminlösung gerade der Unterschied der Säure-Alkalikette besteht. Vergl. weiter: Luther, Diese Zeitschr. **30**, 652 (1899); Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie III. Aufl. 673; Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 396.

gleichzeitig Wasserstoff und Sauerstoff gebildet werden, so wird auch Wasserbildung eintreten. Eine Oxydbildung findet in sichtbarer Weise nicht statt. Die intermediäre Bildung eines Oxydes, das sich in der Säure sofort unter Bildung von Wasser und Eisensulfat löst, ist möglich, doch kommt dies chemisch auf dasselbe heraus, als wenn an der Elektrode nur die direkte Bildung von Wasser und Eisenionen stattfindet.

Diese Vorgänge treten ein, bis das Potential der Eisenelektrode durch die Polarisation auf ungefähr — 0·28 gesunken ist. Dann sinkt ziemlich plötzlich die Stromstärke nahe auf den Wert Null herab. Gleichzeitig hört die Schlierenbildung auf, und der noch bestehende Reststrom wird allein durch Abscheidung von Anionen der Säure unterhalten. Von jetzt ab verhält sich die Eisenelektrode, wie wir später noch des näheren ausführen werden, wie eine anodisch polarisierte unangreifbare Elektrode, also bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure als Elektrolyten wie eine Sauerstoffelektrode. Sobald die Eisenelektrode einmal unangreifbar geworden ist, behält sie dies Verhalten, auch wenn wir die angelegte Polarisationsspannung ganz bedeutend, in unserm Falle von 1·08 auf 0·54 Volt, erniedrigen. Dann aber nimmt sie, wiederum ziemlich plötzlich, die Eigenschaften einer angreifbaren Elektrode an und verhält sich wieder wie eine gewöhnliche Eisenelektrode.

Wir gehen jetzt dazu über, die Wirkung der Polarisation auf das chemische Verhalten des Eisens näher zu betrachten. Die Vergrösserung der Gaspolarisation einer angreifbaren Elektrode kann nur dann zu stande kommen, wenn die an der Elektrode abgeschiedene Gasmenge grösser ist als die durch chemische Vorgänge verbrauchte oder aus physikalischen Ursachen wieder von der Elektrode entfernte Gasmenge. Als chemischer Vorgang kommt in unserm Falle, da eine Oxydbildung nicht in nachweisbarer Menge stattfindet, nur die Vereinigung des abgeschiedenen Sauerstoffs mit dem chemisch entwickelten Wasserstoff und eventuell auch die Oxydation gebildeter Ferroionen in Frage. Als physikalische Ursachen sind die Diffusionen und der mechanische Einfluss der herabsinkenden Schlieren und etwaige rein mechanische Störungen, die wir jedoch vermeiden können, zu berücksichtigen.

Die Menge des chemisch entwickelten Wasserstoffs hängt von der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens und dem in der unmittelbaren Nähe der Elektrode herrschenden Säuretiter ab. Sie wird demnach unter sonst gleichen Umständen konstant sein. Wir haben es daher durch Erhöhung der Polarisationsspannung in der Hand, die Menge des abgeschiedenen Gases grösser zu machen als die durch Wasserbil-

dung und die physikalischen Ursachen verbrauchte. Vorausgesetzt ist hierbei, dass die Vergrösserung der Stromstärke nicht allein auf Kosten einer vermehrten Bildung von Eisenionen geschieht, was aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht der Fall ist, da die Eisenelektrode, wie der Versuch zeigt, mit steigender Polarisationsspannung stärker polarisiert wird.

Aus der Tabelle sehen wir, dass im Beginn des Versuches die Stromstärke mit der Polarisationsspannung ansteigt, und dass gleichzeitig das Potential der Eisenelektrode fällt. Während dieser Phase des Versuches bleibt die Stromstärke für jede angelegte Spannung ziemlich konstant, und ebenso zeigt das Potential der Eisenspitze nur sehr kleine Schwankungen. Wir haben es demnach mit stationären Zuständen zu tun. Bei weiterer Steigung der Polarisationsspannung nimmt die Stromstärke anfangs noch ebenfalls zu, beginnt dann aber in allmählich verlangsamtem Tempo zu sinken und hat nach fünf Minuten den angegebenen Wert erreicht, ohne jedoch völlig konstant geworden zu sein. Das Potential der Eisenspitze sinkt währenddem anfangs schnell, später langsamer weiter herab und ist ebenfalls nach fünf Minuten noch nicht konstant geworden. Bei noch weiterer Steigerung der Polarisationsspannung, in unserm Falle von 0·84 Volt ab, steigt die Stromstärke sofort nach Erhöhung der Spannung zwar auch noch an, beginnt dann aber allmählich um weit mehr zu fallen, als sie gestiegen war, so dass wir schliesslich bei einer Polarisationsspannung von 0·93 Volt nach fünf Minuten eine geringere Stromstärke haben wie bei einer Spannung von 0·5 Volt. Das Potential der Eisenelektrode ist inzwischen andauernd weiter gefallen und ist während der Erhöhung der Polarisationsspannung von 0·5 auf 0·93 Volt um 0·416 Volt negativer geworden.

In diesem Stadium des Versuches wirkt eine Erhöhung der Polarisationsspannung nicht mehr erhöhend auf die Stromstärke, sondern erniedrigt sie. Da der Anteil der abgeschiedenen Anionen an der Stromleitung zunimmt, wie wir an der sich verstärkenden Polarisation der Eisenelektrode sehen, so kann das Herabsinken der Stromstärke nur in einer verminderten Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen seine Ursache haben. Gleichzeitig mit dem Sinken der Stromstärke fällt das Potential der Eisenelektrode. Es steigt also die Konzentration der an der Oberfläche der Elektrode abgeschiedenen Anionen, und wir werden wohl nicht fehl gehen, wenn wir die verminderte Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen auf eine Wirkung der sich mit steigender Polarisationsspannung allmählich verstärkenden Polarisation der Elektrode zurückführen. Wie die Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen wird auch die chemische Auflösung des Eisens durch die stärker werdende

Polarisation verlangsamt werden. Die Gaspolarisation vermindert somit selbst, je stärker sie wird, umsomehr die Ursachen, die ihrer Verstärkung hinderlich sind, die Schlierenbildung und die Wasserstoffentwickelung. Ausgenommen ist jedoch der Einfluss der Diffusion, der mit der Konzentration der Gasbeladung anwächst.

Sobald die durch den Strom an der Elektrode abgeschiedene Gasmenge grösser ist als die durch die verschiedenen Einflüsse verbrauchte oder hinweggeführte, beginnt die sich von selbst steigernde, hemmende Wirkung der Gaspolarisation auf die Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen und die chemische Auflösung des Eisens. Wenn nur diese beiden Einflüsse vorhanden wären, müsste bei der Polarisationsspannung von 0·93 Volt z. B., wie der spätere Verlauf des Versuches zeigt, die Stromstärke auf nahezu Null sinken, und die Eisenelektrode ein Potential von — 0·585 Volt annehmen. Es kommen aber störende Einflüsse hinzu. Die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens hängt unter sonst gleichen Umständen von der Konzentration der Eisenionen und der der Wasserstoffionen in der Nähe der Elektrode ab. Wenn nun die chemische Angreifbarkeit des Eisens durch irgend einen Einfluss herabgedrückt wird, so wird die dem stationären Zustande entsprechende Konzentration der Eisenionen eine kleinere, die der Wasserstoffionen aber eine grössere sein, wie vorher bei dem einem aktivern Eisen entsprechenden stationären Zustande. Es folgt hieraus ein gesteigertes Angriffsvermögen des Elektrolyten auf das polarisierte Eisen. Ausserdem wächst der Einfluss der Diffusion mit der Konzentration der Gasbeladung. Und endlich ist die in der Zeiteinheit abgeschiedene Gasmenge bei gleichbleibender Polarisationsspannung von dem Potential der Eisenelektrode abhängig und muss geringer werden, wenn die elektromotorische Gegenkraft der Gaspolarisation wächst. Es kommt daher schon vorher zu einem stationären Zustande. In unserm Falle ist bei einer Polarisationsspannung von 0·93 Volt die Stromstärke innerhalb fünf Minuten von 81 auf 64·5, und das Potential der Eisenelektrode von — 0·112 auf — 0·264 herabgesunken. Ein völlig stationärer Zustand ist zu dieser Zeit, wie schon erwähnt, noch nicht erreicht, jedoch erfolgen die weitern Änderungen nur sehr langsam.

Bei der Verstärkung der Polarisation machen sich also Einflüsse zweierlei Arten geltend. Die einen wachsen mit der Erhöhung der Gaskonzentration, die andern werden durch sie erniedrigt. Es zeigt sich nun, dass die einen Einflüsse bei einer Steigerung der Polarisationsspannung um einen weit kleinern Betrag vermehrt, als die andern gleichzeitig vermindert werden.

Wenn der hemmende Einfluss, den die Gaspolarisation auf die Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen ausübt, vorzugsweise dem Sauerstoff zuzuschreiben ist, so ist noch zu berücksichtigen, dass in sauren Lösungen bei Potentialen unter — 0·2 Volt die Konzentration des Sauerstoffs in Gasbeladungen stark das Übergewicht zu gewinnen beginnt über die Konzentration des gleichzeitig vorhandenen Wasserstoffs[1]). Unterhalb dieser Potentiale müsste sich alsdann der hemmende Einfluss der Gaspolarisation verstärkt bemerkbar machen.

Diese verschiedenen Einflüsse bringen es mit sich, dass, sobald das Potential der Elektrode unter einen bestimmten Wert herabgesunken ist, eine weitere geringe Steigerung der Polarisationsspannung genügt, um die Stromstärke auf nahezu Null herabzudrücken und gleichzeitig das Potential der Eisenelektrode bedeutend zu erniedrigen. Der nach fünf Minuten gefundene Wert von — 0·461 entsprach noch keinem stationären Zustand, sondern das Potential sank während der Messung noch weiter herab. Bei der Polarisationsspannung von 1·08 Volt wurde das Potential der Eisenelektrode zu — 0·728 und als ziemlich konstant gefunden. In diesem Stadium des Versuches nimmt das Potential der Eisenelektrode in wenigen Minuten so bedeutend ab, dass man versucht ist, hierin einen besondern Einfluss zu vermuten. Es sei hier daran erinnert, dass zur Ausbildung einer Gasbeladung nur eine äusserst kleine Gasmenge erforderlich ist[2]), und dass daher die Gasbeladung, sobald ihre Ausbildung nicht mehr gehindert wird, ziemlich plötzlich auf den der betreffenden Polarisationsspannung entsprechenden Wert ansteigen muss, doch kommt noch ein anderes Moment hinzu, das wir weiter unten besprechen werden.

Das Potential, das die Eisenelektrode jetzt erreicht hat, ist übrigens gleich dem, das eine unangreifbare Elektrode unter den obwaltenden Umständen annehmen würde. Wenn wir die Stromstärke gleich Null ansehen, so ist die Summe der Potentiale der Eisenspitze und der Platinkathode gleich der polarisierenden Spannung. Das Potential der Platinkathode können wir mit ziemlicher Annäherung gleich dem einer Wasserstoffelektrode in 0·1-norm. Schwefelsäure, also nach Smale[3]) gleich — 0·357 setzen. Wir erhalten alsdann die polarisierende Spannung zu 1·085 Volt, während die tatsächlich vorhandene gleich 1·08 ist. Die Eisenelektrode hat demnach jetzt das Verhalten einer unan-

---

[1]) Scott, Studien über Polarisationskapazität. Dissertation Göttingen 1898.

[2]) F. Kohlrausch, Pogg. Ann. **148**, 143; A. Oberbeck, Wied. Ann. **21**, 139 u. **31**, 337.

[3]) Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894).

greifbaren Elektrode, und es ist ja bekannt, dass wir durch Erhöhung der polarisierenden Spannung an der Eisenelektrode eine lebhafte Sauerstoffentwickelung hervorrufen können, ohne dass die Elektrode in merklicher Weise angegriffen wird. Vollständig unangreifbar ist das Eisen in diesem Zustande, den man den passiven nennt, jedoch nicht, sondern es löst sich, wie Heathcote[1]) gezeigt hat, auch jetzt noch mit einer geringen Geschwindigkeit auf.

In unserer Tabelle ist der Verlauf bei Erniedrigung der Polarisationsspannung wiedergegeben. Sofort nach Erniedrigung der Polarisationsspannung beginnt das Potential des Eisens anfangs schneller, später langsamer zu steigen. Nach ungefähr fünf Minuten ist es ziemlich konstant geworden und auf dem in der Tabelle angegebenen Wert angelangt. Es zeigt sich übrigens, dass bei verschiedenen Versuchen die Elektrode in dem gleichen Versuchsstadium bei derselben Polarisationsspannung ungefähr den gleichen Wert annimmt. Wenn wir in gleicher Weise das Ansteigen des Potentials einer anodisch polarisierten Platinspitze beobachten würden, bei der die Änderung des Potentials nur auf den Einfluss der Diffusion zurückzuführen ist, so müssten wir einen ähnlichen Verlauf erhalten, da der Einfluss der Diffusion zugleich mit dem Konzentrationsgefälle abnimmt.

Beim Eisen ist noch zu berücksichtigen, dass es auch im passiven Zustande angreifbar ist. Nach unseren früheren Ausführungen hängt die Auflösungsgeschwindigkeit von der Konzentration der Gasbeladung ab und ist um so grösser, je geringer diese ist. Bei Verringerung der Polarisationsspannung wachsen also die einer Gasbeladung entgegenwirkenden Einflüsse, während die in der Zeiteinheit abgeschiedene Gasmenge gleichzeitig geringer wird. Wir können daher erwarten, dass bei genügender Erniedrigung der Polarisationsspannung die Einflüsse, welche die Gaspolarisation zu zerstören suchen, allmählich das Übergewicht erlangen über die, welche sie zu erhalten suchen.

Es ist noch zu berücksichtigen, dass die Konzentration der Wasserstoffionen, die während des aktiven Zustandes in der Nähe der Elektrode erniedrigt wurde, während des passiven Zustandes wieder auf ihren alten Wert gestiegen ist, und dass sich die Konzentration der Eisenionen umgekehrt wieder verringert hat. Ausserdem sinkt mit höheren Potentialen die Konzentration des Sauerstoffs in der Gasbeladung. Aus alledem folgert eine gesteigerte Angreifbarkeit der Eisenelektrode. Wir werden daher durch Erniedrigung der Polarisations-

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 368 (1901).

spannung zu einem Punkte gelangen, in dem die durch chemische wie physikalische Ursachen verbrauchte Gasmenge um etwas grösser ist, als die durch den Strom abgeschiedene. Sobald aber dieser Punkt erreicht ist, muss das Eisen, ohne dass eine weitere Änderung der polarisierenden Spannung nötig ist, von selbst in den aktiven Zustand zurückkehren. In unserem speziellen Fall ist dieser Punkt bei einer Polarisationsspannung von 0·54 Volt erreicht. Es war noch möglich, an dem Eisen das Potential — 0·240 Volt bei der Stromstärke Null zu messen, dann aber stiegen Potential und Stromstärke sehr schnell an und hatten nach wenigen Minuten ungefähr die Werte erlangt, die sie in der ersten Phase unseres Versuchs bei dieser Polarisationsspannung gehabt hatten. Der weitere Verlauf des Versuches ist nach den gegebenen Daten ohne weiteres verständlich.

Wenn wir die Potentiale vergleichen, bei denen der plötzliche Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand und der Wiedereintritt der Aktivität erfolgt, so finden wir, dass dem Passivierungspotential in der Regel ein niederer Wert zukommt als dem Aktivierungspotential. Nach Tabelle 1 ist das Eisen auf der Passivierungskurve zuweilen noch bei Potentialen unterhalb — 0·3 im aktiven Zustande, während es auf der Aktivierungslinie den aktiven Zustand erst annimmt, wenn das Potential über — 0·24 gewachsen ist. Dies scheint mit unserer früheren Folgerung, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens von der Konzentration der Gaspolarisation abhängt, in Widerspruch zu stehen. Denn diese ist bei — 0·3 natürlich weit grösser als bei — 0·24; trotzdem aber geht das Eisen unter den angegebenen Umständen gerade bei — 0·3 lebhaft in Lösung, während es bei — 0·24 noch passiv ist. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens liegt in Folgendem. Im Gebiete der Passivierungskurve löst sich das Eisen stürmisch unter Schlierenbildung auf. Von einer Gleichmässigkeit der Polarisation über die ganze Oberfläche des Eisens kann daher nicht die Rede sein, sondern die Elektrode wird an einigen Stellen stark polarisiert sein, während sie gleichzeitig an anderen völlig unpolarisiert ist. Anders dagegen im Gebiet der Aktivierungskurve. Das Eisen löst sich hier bis zum Eintritt der Aktivität nur unmerklich auf, und die Konzentration der Gaspolarisation wird daher auf der ganzen Elektrode eine gleichmässige sein und das Eisen gleichmässig schützen. Wir bestimmen nun den Grad der Polarisation durch eine Potentialmessung und würden daher, wenn wir mit einem idealen, ohne Stromverbrauch arbeitenden Instrument messen könnten, stets den Wert der grössten, wenn auch nur an einer Stelle vorhandenen Konzentration der Polarisation erhalten. Praktisch werden wir also einen Wert be-

kommen, der diesem Maximalwert nahe kommt, und daher im Gebiet der Passivierungskurve ein Resultat gibt, das dem Gesamtverhalten der Elektrode durchaus nicht entspricht. Wir müssen daher unterscheiden zwischen der Polarisation einer Elektrode, die merklich aufgelöst wird, und einer solchen, die praktisch unangreifbar ist. Vielleicht empfiehlt es sich, im ersten Falle von einer Gaspolarisation, im zweiten aber von einer Gasbeladung zu sprechen, und mit diesem Worte den Begriff einer Gleichmässigkeit der Polarisation auf der ganzen Elektrode zu verbinden.

Es ist nun einigermassen wahrscheinlich, dass in einer Gaspolarisation — wie auch deren Natur sein möge — eine sich mit der Konzentration verstärkende Tendenz vorhanden ist, sich gleichmässig über die ganze Elektrode auszubreiten. Wir haben in dieser Tendenz somit einen neuen und vielleicht wesentlichen Faktor, der mitwirkt, den Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand zu einem sprunghaften zu machen. Ähnlich wäre es auch denkbar, dass die Gasbeladung sich nur bis zu einer gewissen Konzentration herab zusammenhängend und gleichmässig auf der ganzen Elektrode halten könnte, wie es z. B. eine adhärierende Oberflächenschicht unter gewissen Bedingungen tun würde. Doch es ist wohl verfrüht, auf Grund des vorliegenden Materials hierüber etwas auszusagen, zumal die besprochenen chemischen Einflüsse auch für sich geeignet sind, einen schnellen Übergang aus dem passiven in den aktiven Zustand herbeizuführen, und man nach den vorliegenden Messungen nicht sagen kann, dass hier notwendig noch ein besonderer Einfluss vorhanden sein muss.

Wir fassen unsere bisherigen Erörterungen zusammen. Die angewandte Eisenspitze ist unter den bei unsern Versuchen obwaltenden Umständen aktiv, solange die Polarisationsspannung kleiner ist als 0·54 Volt, und passiv, sobald sie grösser ist als 1·08 Volt. Für die dazwischen liegenden Polarisationsspannungen kann die Eisenelektrode sowohl aktiv wie passiv sein, je nachdem, ob wir uns auf der Aktivierungs- oder auf der Passivierungskurve befinden. In dem einen Falle entspricht derselben Polarisationsspannung eine äusserst kleine, in dem andern eine ziemlich beträchtliche Stromstärke.

Im Gebiete der Aktivierungskurve nimmt die Stromstärke anfangs mit der Polarisationsspannung zu, beginnt aber bei höhern Spannungen wieder zu sinken, und zwar umsomehr, je näher diese dem Werte 1·08 kommt. Gleichzeitig fällt das Potential der Eisenspitze bedeutend herab, was gleichbedeutend ist mit einer entsprechenden Vergrösserung der

Konzentration der auf der Elektrode abgeschiedenen Gasmenge. Wir schlossen hieraus, dass eine Erhöhung der Konzentration der abgeschiedenen Anodenprodukte die Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen und die chemische Auflösung des Eisens verringert. Diese beiden Vorgänge sind es aber, die, unterstützt durch den Einfluss der Diffusion, die Konzentration der abgeschiedenen Gase andauernd erniedrigen. Mit Ausnahme des Einflusses der Diffusion, der mit steigender Konzentration der Polarisation zunimmt, aber nur von sekundärer Bedeutung ist, wirkt also die Polarisation selbst den ihre weitere Ausbildung störenden Einflüssen entgegen. Wahrnehmbar wird diese Wirkung, sobald die Polarisation etwa die dem Potential + 0·1 entsprechende Konzentration erreicht hat. Mit wachsender Konzentration der Polarisation steigert sich ihr die Auflösung des Eisens hemmender Einfluss, umsomehr, da hierdurch gleichzeitig wieder die an der Elektrode verbrauchte Gasmenge verringert wird. Bei der dem Potential — 0·25 entsprechenden Konzentration wird die Auflösungsgeschwindigkeit sehr schnell auf einen Wert herabgedrückt, der praktisch gleich Null ist, das Eisen wird alsdann passiv.

Um die Eisenelektrode auf der Passivierungskurve bis zu einem Potential von — 0·25 zu polarisieren, ist in unserm Fall eine Polarisationsspannung von 1·08 Volt erforderlich, während auf der Aktivierungskurve dies Potential noch von einer um 0·5 Volt geringern Polarisationsspannung erhalten wird. Der Unterschied zwischen beiden Phasen des Versuches liegt im Folgenden. Auf der Aktivierungskurve geht das Eisen anfangs reichlich in Lösung, wodurch andauernd ein Teil der durch den Strom abgeschiedenen Gase verbraucht oder hinweggeführt wird. Damit die Konzentration der Gaspolarisation trotz dieser Einflüsse wachsen kann, muss eine sehr grosse Gasmenge abgeschieden werden, was nur durch eine entsprechend grosse Polarisationsspannung erreicht werden kann. Auf der Aktivierungskurve dagegen löst sich das Eisen nur mit äusserst geringer Geschwindigkeit auf. Die durch den Strom abgeschiedene Gasmenge braucht also ebenfalls nur klein zu sein, um die Gaspolarisation auf der gerade vorhandenen Konzentration zu erhalten. Sobald sie aber hier zu gering ist, wird das Eisen mit einer sich von selbst steigernden Geschwindigkeit in den aktiven Zustand übergehen. Denn sowohl die aktivierenden, wie die passivierenden Einflüsse haben die Eigenschaft, dass sie sich selbst, sobald nicht durch andere Einflüsse stationäre Zustände bedingt werden, sozusagen selbsttätig weiter verstärken, durch Verringerung der ihnen entgegenwirkenden passivierenden, bezw. aktivierenden Einflüsse.

Ausserdem sind noch die beim Übergang einer Gaspolarisation in eine Gasbeladung und event. auch beim umgekehrten Vorgang mitwirkenden Kräfte zu berücksichtigen. Durch alle diese verschiedenen Einflüsse ist es bedingt, dass der schliessliche Übergang aus dem aktiven Zustande in den passiven, oder umgekehrt, einen sprunghaften Charakter annimmt.

Die Stromstärken, die zur Passivierung einer Eisenelektrode nötig sind, sind für die einzelnen Elektroden und Elektrolyte verschieden und hängen im wesentlichen von der Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens ab. Besonders gut wird dies durch folgende Beobachtung Hittorfs veranschaulicht. Er fand, dass eine Eisenelektrode bei gegebener Polarisationsspannung und unter sonst gleichen Umständen nur dann passiv wurde, wenn er sie als Anode eines galvanischen Stromes in verdünnte Schwefelsäure tauchte, dass die Passivität aber nicht eintrat, wenn der polarisierende Strom erst nach dem Eintauchen geschlossen wurde. Im ersten Falle ist das Eisen, wie alle Körper, die sich an der Luft befinden, mit einer Gashaut bedeckt; und es ist wahrscheinlich, dass diese Gashaut das Eisen jedenfalls teilweise vor dem Angriff der Säure schützt. Im zweiten Falle ist die Gashaut, bevor die passivierenden Kräfte einsetzen, durch den Angriff der Säure bereits zerstört. Das Eisen wird sich also lebhafter lösen wie vorhin. Wenn die vorhandene Polarisationsspannung gerade ausreicht, um die Passivität im ersten Falle herbeizuführen, wird sie hierzu im zweiten nicht mehr im stande sein, denn nach unsern Ausführungen ist eine umso grössere Polarisationsspannung zur Passivierung erforderlich, je lebhafter sich das Eisen auflöst.

Die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens hängt ausser von der Beschaffenheit der Elektrode von der Konzentration der Wasserstoffionen des Elektrolyten ab und wird mit dieser wachsen. Je stärker daher die Säure, umso grösser muss, wie schon Corsepius[1]) gefunden hat, die Stromdichte sein, die das Eisen zu passivieren vermag. In Alkalilösungen kann von einer merklichen Auflösung des Eisens kaum die Rede sein. Wir müssen daher erwarten, dass in alkalischen Lösungen die Passivität schon bei ganz geringen Polarisationsspannungen eintritt. Corsepius berichtet über seine Polarisationsversuche in Kalilauge: „Die Wirkung einer Eisenanode in Kalilauge unterscheidet sich wesentlich von dem Bisherigen (den Versuchen in verdünnter Schwefelsäure). Hier fand weder ein Ruck, noch ein schnelles Anwachsen

[1]) Loc. cit.

statt, sondern die Negativität stieg von Null langsam an, um bei der Öffnung des Stromes ebenso langsam zu sinken[1]).“

Ein Polarisationsversuch, der in derselben Weise wie die vorhin beschriebenen mit normaler Kalilauge angestellt wurde, ist in Tabelle 2 verzeichnet, wir sehen hieraus, dass sich das Eisen schon den geringsten Polarisationsspannungen gegenüber und bei Potentialen, die noch über + 0·2 liegen, passiv verhält. Die Stromstärke nimmt erst zu, nachdem der Zersetzungspunkt des Sauerstoffs überschritten worden ist. In Fig. 2 ist der zeitliche Verlauf des Potentialabfalls der anodisch polarisierten Eisenspitze dargestellt. Im Anfang erfolgt der Abfall des Potentials sehr schnell, weil hier der Eigenstrom der angewandten Kombination Eisen—Platin störend hinzukommt. Später aber erfolgt der Abfall des Potentials durchaus regelmässig, wie wir es für eine praktisch unangreifbare Elektrode erwarten müssen. Das Eisen befindet sich in alkalischen Lösungen demnach sozusagen immer im passiven Zustande, was auch damit im Einklang steht, dass es bekanntermassen selbst in sauerstoffhaltigen alkalischen Lösungen nicht angegriffen wird.

Dass das Eisen in alkalischen Lösungen bei geringern polarisierenden Kräften passiv wird, wie in sauren Lösungen, möge noch an

---

[1]) Es ist übrigens interessant zu sehen, dass auch Corsepius den Gedanken erwogen hat, dass das Wesen des passiven Zustandes auf dem Vorhandensein einer Gasbeladung beruht, wie aus den beiden folgenden Stellen seiner Abhandlung hervorgeht: „Die Passivität ist keine Polarisation im gewöhnlichen Sinne, denn

1. diese ist beim Eisen auch vorhanden (gemeint ist das Verhalten in Kalilauge),
2. keine gewöhnliche Polarisation tritt ruckweise ein,
3. die Stromdichte ist von wesentlichem Einfluss.“

„Die durch Polarisation hervorgerufene Passivität führt man mit der in Salpetersäure auf die gemeinsame Ursache zurück, wenn man in beiden Fällen, wie Beetz, dieselbe Oxydation annimmt und dabei den verschiedenen Grad der Wirksamkeit dem verschiedenen Grade der Oxydation zuschreibt.“

Hätte Corsepius die neuern Anschauungen über die durch Oxydationsmittel hervorgerufene Potentialbildung an Elektroden gekannt, so wäre er wohl auch auf den Gedanken verfallen, dass an angreifbaren Elektroden der Verlauf der Polarisationskurven ein sprunghafter sein kann, während er so einen notwendigen Widerspruch mit den gewöhnlichen Polarisationserscheinungen finden zu müssen glaubte.

Auch Finkelstein diskutiert in seiner Arbeit die Frage: „Ob passives Eisen eine Sauerstoffelektrode ist“. Er entscheidet dagegen, weil Eisen in Cyankaliumlösungen ein abnorm niedriges Potential gibt. Die nähere Begründung dieses Schlusses ist jedoch wenig durchsichtig (vergl. loc. cit. S. 95). Mir scheint damit nur gesagt zu sein, dass wir noch nicht wissen, auf welchen Vorgang wir das Potential, das Eisen gegen eine Cyankaliumlösung giebt, zurückzuführen haben, was auch für eine Reihe von andern Metallen gilt. Vergl. Ostwald, allg. Chemie 2^1, 894.

Tabelle 2.

Verlauf der anodischen Polarisationskurve einer Eisenspitze in normaler Kalilauge. Einrichtung der Tabelle wie vorhin.

Zeit in Minuten	Polarisationsspannung	Ausschlag des Ampèremeters	Potential
0	0	0	+ 0·248
0 2·5	0·04	0	— 0·006
2·5 5	0·08	0	— 0·062
5 7·5	0·12	0	— 0·113
7·5 10	0·16	0	— 0·154
10 12·5	0·20	0	— 0·197
12·5 15	0·24	0	— 0·240
15 17·5	0·28	0	— 0·279
17·5 20	0·33	0	— 0·320
20 22·5	0·37	0	— 0·360
22·5 25	0·42	0	— 0·404
25 27·5	0·46	0	— 0·444
27·5 30	0·50	0	— 0·483
30 32·5	0·54	0	— 0·523
32·5 35	0·58	0	— 0·562
35 37·5	0·63	1	— 0·588
37·5 40	0·67	6	— 0·605
40 42·5	0·71	11	— 0·621
42·5 45	0·75	14	— 0·635
45 47·5	0·79	18	— 0·641
47·5 50	0·83	22	— 0·645

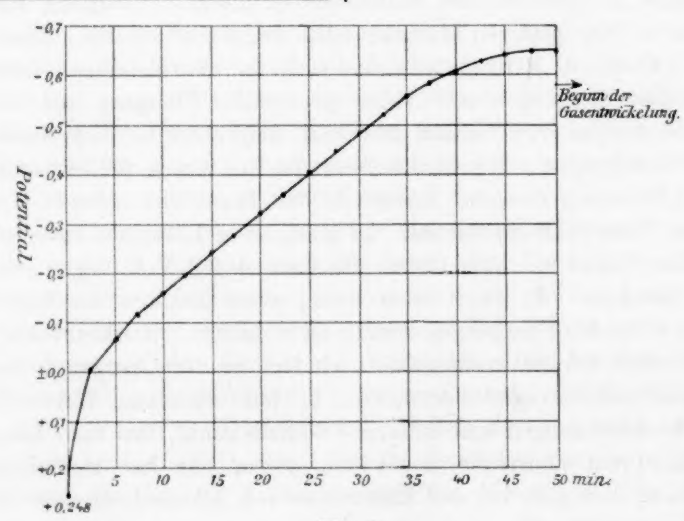


Fig. 2.

folgendem Versuch gezeigt werden. Saure und alkalische Eisencyankaliumlösungen von demselben Gehalt an Ferri- und Ferrocyanion haben

das gleiche Potential[1]). Trotzdem wird das Eisen nur in alkalischen Lösungen passiv, während es in sauren Lösungen aktiv bleibt. Einige angestellte Messungen ergaben, dass sich das Eisen in alkalischen Eisencyankaliumlösungen, von kleinen vielleicht zufälligen Abweichungen abgesehen, wie eine Platinelektrode verhielt und das dem Übergang des Ferricyanions in das Ferrocyanion entsprechende Potential gab. In sauren Lösungen zeigte es ziemlich unabhängig von dem Konzentrationsverhältnis der Ferri- und Ferrocyanionen das der Auflösung des Eisens entsprechende Potential. Der gleiche Vorgang, der Eisen in alkalischen Lösungen passiv macht, genügt hierzu also nicht in sauren Lösungen, weil in diesen infolge der grössern Konzentration der Wasserstoffionen das Eisen stark angegriffen wird, und die Oxydationsgeschwindigkeit zur Ausbildung einer Gasbeladung unter diesen Umständen nicht mehr ausreicht.

Die zur Passivierung einer Eisenelektrode nötigen polarisierenden Kräfte sind demnach sowohl für die einzelnen Elektroden, wie für die einzelnen Elektrolyte verschieden, da die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens sowohl von zufälligen Eigenschaften der Elektrode, wie von der Konzentration der Wasserstoffionen des Elektrolyten abhängt.

Regelmässige Verhältnisse finden wir dagegen, wenn wir statt der polarisierenden Kräfte die Potentiale der Eisenelektrode vergleichen, bei denen in den einzelnen Fällen der sprunghafte Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand oder umgekehrt eintritt. Nach den von Corsepius, Finkelstein und mir in schwefelsauren Lösungen angestellten Messungen erfolgt der sprunghafte Übergang aus dem aktiven in den passiven Zustand und auch umgekehrt bei Potentialen, die mit Schwankungen von mehrern Zehnteln Volt um — 0·28 herumliegen. Dem Aktivierungspotential kommt in der Regel ein höherer Wert zu als dem Passivierungspotential. In alkalischen Lösungen befindet sich das Eisen schon bei Potentialen, die über + 0·2 Volt liegen, im passiven Zustande. Es liegt daher nahe, einen Einfluss des Säuretiters auf die Höhe der Übergangspotentiale zu vermuten. Finkelstein[2]) versuchte einen solchen nachzuweisen, indem er die Übergangspotentiale in Kaliumsulfatlösungen bestimmte. Er fand dieselben Werte wie in Schwefelsäurelösungen und entschied deshalb dahin, dass die Übergangspotentiale vom Säuretiter unabhängig seien. Er hat hierbei jedoch übersehen, dass sich bei der Elektrolyse von Alkalisalzlösungen an der

---

[1]) Fredenhagen, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 396.

[2]) Loc. cit.

Anode stets ein Säuretiter ausbildet, und es ist wahrscheinlich, dass sich ein Einfluss des Säuretiters doch wird nachweisen lassen.

Alle bisher besprochenen Versuche beziehen sich auf Elektrolyte, in denen an der Anode als einzigstes gasförmiges Produkt Sauerstoff entwickelt wird. Wir gehen jetzt zu andern Verhältnissen über. In Salzsäure und überhaupt in Lösungen, die Halogenionen enthalten, wird Eisen bekanntermassen nicht passiv. Finkelstein[1]) hat die anodische Polarisation einer Eisenelektrode in verdünnter Salzsäure näher untersucht und gefunden, dass die Stromstärke ungefähr proportional mit dem Abfall des Potentials des Eisens ansteigt. Ein Einfluss der Konzentration der abgeschiedenen Anodenprodukte auf die Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen ist nach seinen Messungen nicht bemerkbar. In den Lösungen der andern Halogene zeigt das Eisen ein gleiches Verhalten.

In Salpetersäurelösungen wird das Eisen mit grosser Leichtigkeit passiv. Die Anodenprodukte sind hier wenigstens teilweise Stickoxyde. Konzentrierte Salpetersäurelösungen sind ein starkes Oxydationsmittel, und Eisenstäbe werden in ihnen durch blosses Hineintauchen passiv. In verdünnten Salpetersäurelösungen wird Eisen nicht mehr von selbst, wohl aber durch anodische Polarisation passiv. Wir wollen zunächst diese Verhältnisse näher betrachten.

In der Tabelle 3 und der Fig. 3 ist der Verlauf der anodischen Polarisation einer Eisenspitze in ungefähr 2-norm. Salpetersäure wiedergegeben. Die Tabelle und die Zeichnung sind in gleicher Weise wie vorhin eingerichtet und bedürfen keiner weitern Erläuterung. Die Einheit der Stromstärke in diesen Angaben ist jedoch eine weit grössere wie für den Polarisationsversuch in der verdünnten Schwefelsäure. Da die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in der stärkern Säure eine grössere ist, so ist auch eine grössere Stromdichte nötig, um den passiven Zustand herbeizuführen. Die Stromstärke steigt im Beginn mit der Polarisationsspannung stark an, während das Potential des Eisens nur wenig sinkt. Bei der Polarisationsspannung von 1·38 Volt erfolgt der Eintritt der Passivität. Die Stromstärke sinkt auf Null herab, und gleichzeitig geht das Potential von ungefähr + 0·0 auf — 1·08 herunter. Das schnelle Abfallen des Potentials ist durch die grosse Stromdichte bedingt, die in dieser 2-norm. Säure zur Herbeiführung des passiven Zustandes nötig ist. Es ergibt sich auch aus unsern Ausführungen, dass der Übergang in den passiven Zustand,

---

[1]) Loc. cit.

Tabelle 3.

Verlauf der anodischen Polarisation einer Eisenspitze in verdünnter Salpetersäure. Die Einrichtung der Tabelle ist dieselbe wie in Tabelle 1.

Zeit in Minuten	Polarisationsspannung	Ausschlag des Ampèremeters	Potential
0	0·16	18	
2·5			+ 0·402
2·5	0·42	36	
5			+ 0·343
5	0·835	66	
7·5			+ 0·240
7·5	1·25	94	
10			+ 0·123
10	1·38	104	
12·5			— 0·040
15		0	— 1·08
15	1·17	0	
17·5			— 0·867
17·5	1·0	0	
20			— 0·704
22·5			— 0·952
22·5	0·75	0	
25			— 0·710
25	0·58	0	
27·5			— 0·573
27·5	0·5	0	
30			— 0·502
30	0·415	0	
32·5			— 0·460
32·5	0·33	0	
35			— 0·385
35	0·29	0	
37·5			— 0·367
37·5	0·24	0	
40			— 0·360
40	0·20	0	
42·5			— 0·323
42·5	0·16	0	
45			— 0·303
45	0·12	0	
47·5			— 0·276
47·5	0·08	0	
50			— 0·251
50	0·04	0	
52·5			— 0·221
52·5	0·00	0	
55			— 0·196
57·5		14	+ 0·400

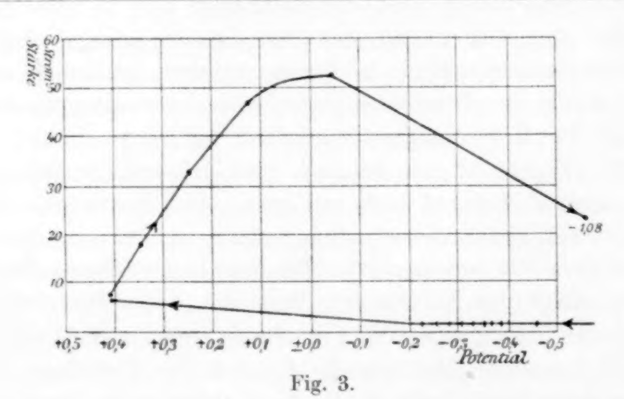


Fig. 3.

sobald ein solcher möglich ist, umso schneller erfolgen wird, je grösser die vorhandene Stromdichte ist.

Eine allmähliche Vorbereitung des passiven Zustandes, wie wir sie in der 0·1-norm Schwefelsäure beobachteten, ist an diesen Zahlen

Tabelle 4.

Änderung der Stromstärke bei der anodischen Polarisation einer Eisenspitze in $^1/_{10}$-n. Salpetersäure. Die Stromstärken sind in Zehntausendstel Ampère angegeben.

Zeit in Minuten	Polarisationsspannung	Stromstärke
0	0·16	19·5
2		
2	0·328	29·3
4		
4	0·483	39
6		
6	0·65	47·5
8		
8	0·81	56
10		54
10	0·89	59
12		55·4
12	0·93	57
14		54
		Schwankungen
16		51·3
18		52
18	0·95	53
20		49
		Schwankungen
22		52·5
22	0·97	53
23		52
24		54
26		51
26	1·00	54
27		50
28		30
28·5		0

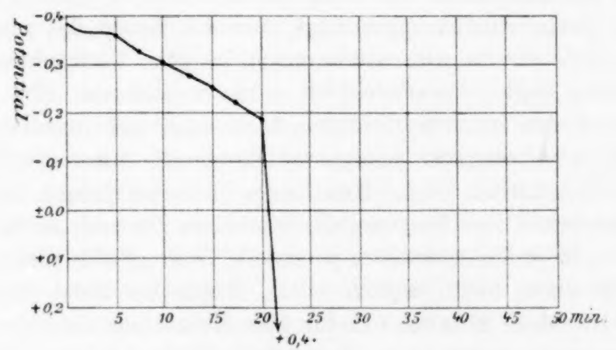


Fig. 4.

nicht bemerkbar. Sie zeigt sich aber ebenfalls an den in Tabelle 4 zusammengestellten Daten, die in 0·1-norm. Salpetersäure beobachtet wurden und die Änderung der Stromstärke mit der Polarisationsspannung im Gebiete der Passivierungskurve darstellen. Wir sehen hieraus, dass sich auch in verdünnter Salpetersäure ein hemmender Einfluss der Polarisation auf die Bildungsgeschwindigkeit der Eisenionen bemerkbar macht[1]).

[1]) In sehr verdünnten Salpetersäurelösungen tritt bei anodischer Polarisation auch Oxydbildung in sichtbarer Menge ein, ohne dass der Vorgang sonst geändert würde.

Im weitern Verlauf des Versuches, auf der Aktivierungskurve, zeigt das Eisen in Salpetersäure ein wesentlich anderes Verhalten wie in Schwefelsäure. Das Potential steigt in der Salpetersäure nur äusserst langsam mit der Erniedrigung der Polarisationsspannung. Der Betrag, um den das Potential der Eisenspitze bei gleicher Erniedrigung der Polarisationsspannung in einer bestimmten Zeit ansteigt, ist bis zum Eintritt der Aktivität ziemlich der Veränderung der Polarisationsspannung proportional, wie Fig. 4 zeigt. Die bei der Polarisationsspannung von 1 Volt auftretenden Schwankungen sind in der Zeichnung nicht enthalten. Bei der polarisierenden Kraft Null hatte das Eisen in unserm Falle noch ein Potential von — 0·2 Volt, und erst jetzt begann es, weiter zu steigen und schnell in den aktiven Zustand überzugehen. Wir erkennen in dem langsamen Ansteigen des Potentials die oxydierende Wirkung der Salpetersäure, die in konzentrierten Lösungen das Eisen selbst zu passivieren vermag. Sofort nach jeder Erniedrigung der Polarisationsspannung stieg das Potential des Eisens immer ziemlich empor, um aber schnell wieder zu sinken. Nach 1—2 Minuten hatte es den in der Tabelle 3 angegebenen Wert erreicht, auf dem es ziemlich konstant blieb.

Aus diesen Ausführungen folgt, dass das Wesen des passiven Zustandes auch für Salpetersäurelösungen in dem Vorhandensein einer Gasbeladung liegt. Voraussichtlich wird es sich um eine Beladung mit Stickoxyden handeln, wodurch dann auch das verschiedene Verhalten des in Salpetersäure passivierten Eisens von dem in Schwefelsäure passivierten erklärlich wird. Heathcote[1]) ist es gelungen, in Salpetersäure passiviertes Eisen längere Zeit im passiven Zustande aufzubewahren. Mit Eisen, das in Schwefelsäure passiviert wurde, dürfte dies nach meinen Erfahrungen nicht möglich sein. Wenigstens hatte eine passive Eisenanode, sobald sie auch nur für eine Minute aus der Schwefelsäure herausgenommen wurde, stets den aktiven Zustand wieder erlangt, wie der Ausschlag eines eingeschalteten Ampèremeters beim Eintauchen in die Lösung zeigte. Auch hieraus folgt, dass die in Salpeter- und in Schwefelsäurelösungen erzielte Passivität wesentliche Verschiedenheiten voneinander zeigt[2]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 368 (1901).

[2]) Nach meinen Erfahrungen zeigt das Eisen in Salpetersäurelösungen auch die Eigenschaft, dass die Passivität um so länger bestehen bleibt, je länger und je stärker passiviert wurde, doch wurden diese Verhältnisse bisher nicht weiter untersucht. In Schwefelsäure ist diese Abhängigkeit nicht bemerkt worden, und sie kann auch nach den vorliegenden Versuchen nur in einem ungleich geringern Masse vorhanden sein.

Es sind noch zwei Beobachtungen anzuführen, von denen die eine den direkten Nachweis liefert, dass das durch konzentrierte Salpetersäure passivierte Eisen von einer Gasbeladung bedeckt ist, und die andere das Vorhandensein einer Oberflächenschicht von molekularen Dimensionen auf dem passivierten Eisen nachweist. Der letztere Nachweis ist von Micheli[1]) auf optischem Wege erbracht worden. Den erstern hat Finkelstein in seiner mehrfach erwähnten Arbeit durch Bestimmung der Polarisationskapazität des passivierten Eisens gegeben. Finkelstein fand, dass sich das passivierte Eisen in konzentrierter Salpetersäure bezüglich seiner Polarisationskapazität wie eine praktisch unangreifbare mit einer Gasbeladung bedeckte Elektrode verhält. Eine Platinelektrode in der gleichen Säure zeigte ein völlig analoges Verhalten. Durch Bestimmung der Polarisationskapazität in Säuren verschiedener Konzentration ist Finkelstein des weitern der Nachweis gelungen, dass die Polarisationskapazität und damit die Konzentration der Gasbeladung mit der Passivität des Eisens ansteigt.

Hittorf[2]) hat noch gefunden, dass Eisen ausser in Lösungen, die Sauerstoff oder Stickstoffoxyde als Anodenprodukte entwickeln, auch in Cyankaliumlösungen durch anodische Polarisation passiv wird. Der Verlauf der Polarisationskurve ist analog der in alkalischen Lösungen. Die Stromstärke ist anfangs nur von der Grössenordnung eines Reststromes. Sie nimmt erst zu, wenn der Zersetzungspunkt des Cyans überschritten ist, das nach der Angabe Hittorfs an dem passiven Eisen entwickelt wird. Handversuche ergaben übrigens, dass dieser Verlauf nur in konzentrierten Cyankaliumlösungen eintritt. In verdünnten sowie auch in sauren Cyankaliumlösungen wird das Eisen angegriffen. Die Reaktionsprodukte sind je nach den verwandten Lösungen verschieden. In Cyankaliumlösungen, in denen das Eisen passiv wird, muss sich aus dem Eisen demnach eine Cyan- oder wohl richtiger, da Cyankaliumlösungen schwach alkalisch sind, eine Cyan- und Sauerstoffbeladung ausbilden. Jedenfalls zeigt auch das Cyan die Eigenschaft, dass es das Eisen unter den geeigneten Bedingungen nicht in merklicher Weise angreift.

Im Folgenden wollen wir das Verhalten des passiven Eisens noch in einigen Punkten betrachten, die bei den frühern Theorien über die Ursache des passiven Zustandes nur eine ungenügende Erklärung fanden.

Die vorhin erwähnten Einwände Hittorfs gegen eine Oxydschicht

---

[1]) Arch. Sciences Phys. (4) **10**, 122. [2]) Loc. cit.

als Ursache der Passivität fallen bei unserer Betrachtungsweise fort. Eine Gasbeladung entspricht, um den von Hittorf zur Charakterisierung dieses Verhaltens angewandten treffenden Ausdruck zu gebrauchen, völlig einem Zwangszustande, der mit dem Aufhören der passivierenden Ursache von selbst verschwindet. Da das Eisen im passiven Zustande nur äusserst langsam angegriffen wird, so ist die Geschwindigkeit, mit der das Eisen in den aktiven Zustand zurückkehrt, im wesentlichen durch das Diffusionsgefälle von der Elektrode zum Elektrolyten gegeben. Beispiele hierfür haben wir schon kennen gelernt bei der Betrachtung der ungleich grössern Geschwindigkeit, mit der das Potential des passiven Eisens in schwefelsauren als in salpetersauren Lösungen ansteigt. Wir führten dies vorhin darauf zurück, dass die Salpetersäure ein Oxydationsmittel ist, die Schwefelsäure dagegen nicht. Diese Erklärung ist aber identisch damit, dass das Diffusionsgefälle in Schwefelsäurelösungen um einen dem Oxydationsvermögen der Salpetersäurelösungen entsprechenden Betrag grösser ist als in diesen. Streng genommen gilt dies jedoch nur unter der Voraussetzung, dass der Vorgang, dem die Salpetersäure ihr Oxydationsvermögen verdankt, im Innern des Elektrolyten mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgt wie an der Oberfläche der Elektrode. Heathcote[1]) hat einige Versuche angestellt, die sich in demselben Sinne verwerten lassen. Er fand, dass der passive Zustand des Eisens in konzentrierten Kaliumnitratlösungen nur wenige Sekunden, in doppelt normalem Alkali 2—3 Minuten und in gesättigter Lösung von Kaliumbichromat und Eisenalaun zuweilen mehrere Tage anhielt. Das Potential des Eisens ist also in der Kaliumnitratlösung am schnellsten, langsamer in der Kalilauge und mit einer äusserst geringen Geschwindigkeit in den Lösungen von Kaliumbichromat und Eisenalaun gestiegen. Diese beiden letzten Lösungen sind ziemlich starke Oxydationsmittel, in ihnen herrscht daher nur ein sehr geringes Diffusionsgefälle. Was die beiden andern Lösungen anbetrifft, so ist dem Nitration in wässrigen Lösungen ein besonderer Einfluss wohl nicht zuzuschreiben, so dass wir dahin verallgemeinern können, dass das Ansteigen des Potentials des passiven Eisens in alkalischen Lösungen langsamer erfolgt als in neutralen oder, wie man hinzufügen kann, sauren Lösungen. Anodisch polarisierte Platinelektroden verhalten sich, wie ich gelegentlich gezeigt habe, qualitativ in derselben Weise[2]); auch bei ihnen steigt das Potential in alkalischen Lösungen langsamer als in sauren.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 396.

Wir hatten vorhin schon erwähnt, dass das Eisen im passiven Zustande nur einigen Stoffen gegenüber unangreifbar ist, dass es aber von andern angegriffen wird. Wir können bekanntlich Eisen in verdünnter Schwefelsäure durch anodische Polarisation passivieren und eine lebhafte Sauerstoffentwicklung an der Elektrode erzeugen, ohne dass das Eisen merklich aufgelöst wird oder sein glänzendes Aussehen verliert. Wenn wir aber zu der Schwefelsäurelösung, ohne den polarisierenden Strom zu unterbrechen, Halogenionen hinzufügen, wird das Eisen sofort angegriffen. Die Reaktionsprodukte sind je nach der Stromdichte, dem Säuretiter und der Konzentration der Halogenionen verschieden. In schwachsauren Lösungen bilden sich auf Zusatz von Jod- und Bromionen schwarze Oxydschichten, die sich von der Elektrode loslösen, zu Boden fallen und von der Säure aufgelöst werden. Nebenher findet die Bildung von Eisenhalogenen statt, die in Schlieren zu Boden sinken. Chlorionen veranlassen in schwachsauren Lösungen vorwiegend diese letzte Reaktion. In stärkern Schwefelsäurelösungen veranlassen alle drei Halogene neben der Bildung von Eisenhalogenen auch die von Eisenhypohalogenen. Letztere zersetzen sich in der Säure unter Sauerstoffentwicklung, so dass aus den zu Boden sinkenden Schlieren kleine Gasbläschen entweichen. Das Eisenhypochlorit bildet sich am leichtesten, das Eisenhypojodit am schwersten, wie es nach der verschiedenen Beständigkeit dieser Hypohalogene zu erwarten ist. Damit die Bildung der Hypohalogene übrigens in sichtbarer Weise erfolgt, muss der Säuretiter der Lösung unter sonst gleichen Bedingungen um so grösser sein, je schwächer das Halogen ist. Wir können wohl annehmen, dass alsdann durch die grössere Lösungstension des auf der Elektrode befindlichen Sauerstoffs die Bildung der unbeständigern Eisenhypohalogene erzwungen wird. Die Bildung dieser Hypohalogene bewirkt das Auftreten von periodischen Stromschwankungen, auf die wir in der folgenden Abhandlung eingehen werden.

Nach unserer Auffassung ist das in verdünnter Schwefelsäure passivierte Eisen von einer Sauerstoffbeladung bedeckt. Sind Halogenionen in der Lösung vorhanden, so werden auf der Elektrode auch die Halogene zur Abscheidung gelangen. Ob eine Reaktion der abgeschiedenen Halogene mit dem Eisen oder dem Sauerstoff oder zugleich mit beiden in merklicher Weise stattfindet, ist eine Frage der Reaktionsgeschwindigkeit, da Verbindungen dieser Art an sich möglich sind. Der Versuch zeigt, dass sowohl die Bildung der Eisenhalogene wie auch die der Eisenhypohalogene mit ziemlicher Geschwindigkeit erfolgt. Ersteres war übrigens voraus zu sehen, weil das Eisen in Lösungen

der Halogene nicht passiv wird. Welche der beiden Reaktionen vorwiegend stattfindet, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Für uns ist es besonders interessant, dass durch die Abscheidung der Halogene auch die Reaktion zwischen Eisen und Sauerstoff, die Oxydbildung beschleunigt wird. Es ist dies ein leises Anzeichen dafür, dass die Antwort auf die Frage, weshalb das Eisen nicht mit dem Sauerstoff der Gasbeladung reagiert, auf dem Gebiete der Katalyse zu suchen ist.

Hittorf[1]) hat in seinen so viel interessantes Material bietenden Untersuchungen auch die Frage behandelt, wie sich die Passivität des Eisens bei verschiedenen Temperaturen verhält. Er fand, dass das Eisen um so schwerer passiv wird und um so leichter in den aktiven Zustand zurückkehrt, je höher unter sonst gleichen Umständen die Temperatur des Elektrolyten ist. Unsere Annahme, dass die Passivität des Eisens auf einer Gasbeladung beruht, lässt dies Ergebnis voraussehen, da durch Erhöhung der Temperatur sowohl die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens wie der Einfluss der Diffusion gesteigert wird.

Zum Schluss wollen wir noch die Frage erörtern, wie man das Eisen auf seinen passiven Zustand untersuchen kann. Die historische Methode dieser Untersuchung besteht in der Prüfung, wie sich das zu untersuchende Eisen gegen eine Salpetersäure bestimmter Konzentration verhält. Wurde das Eisen von der Säure nicht angegriffen, so nannte man es passiv, und aktiv, wenn es gelöst wurde. Diese Methode hat zu vielen Widersprüchen Anlass gegeben. Die einen Forscher fanden Eisen, das in bestimmter Weise behandelt war, nach dieser Methode als aktiv, andere dagegen als passiv, und wieder andere berichten, dass sich einige Eisenstäbe aus unerklärlichen Gründen abweichend verhielten[2]).

Theoretisch lässt sich über diese Prüfungsmethode folgendes sagen. Alle Salpetersäurelösungen haben das Bestreben, sowohl eine oxydierende wie eine auflösende Wirkung auszuüben. Die eine Wirkung tritt mit der Konzentration der Säure mehr hervor, die andere dagegen zurück. Konzentrierte Säuren passivieren das Eisen fast momentan, verdünnte lösen es stürmisch. Es muss sich also eine Säure bestimmter Konzentration finden lassen, in der der Oxydations- und der Lösungsvorgang einem bestimmten Normaleisen gegenüber mit solchen Geschwindigkeiten erfolgen, dass sich beide Wirkungen das Gleichgewicht halten. Diese Säure wird auf dem Eisen keine Gasbeladung ausbilden, sondern wird

[1]) Loc. cit.

[2]) Vergl. z. B. die citierten Abhandlungen von Hittorf, Heathcote und Finkelstein, sowie Ostwald, „Die Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre."

es noch gerade ohne Gasentwicklung auflösen. Wenn es zutreffen sollte, dass die Geschwindigkeit, mit der die Oxydationswirkung erfolgt, im wesentlichen nur von den Eigenschaften der betreffenden Säure und nicht von denen des Eisens abhängt, so werden alle Eisenstäbe, die sich in dieser Säure langsamer lösen als unser Normaleisen, passiviert, die sich schneller lösenden aktiviert werden. Unter dieser Bedingung gestattet die Methode also eine Aussage zu machen über die Auflösungsgeschwindigkeit einer bestimmten Eisenelektrode. Zur Erkennung eines bestimmten Stadiums der Passivität aber werden wir diese Methode erst dann benutzen können, wenn des weiteren nachgewiesen ist, dass die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens in einer bestimmten Säure nur von dem Grade der Passivität, d. h. nach unsern Ausführungen von der Konzentration der Gasbeladung abhängt. Es ist aber sehr unwahrscheinlich, dass diese beiden Bedingungen erfüllt sind, da es sich in beiden Fällen um Reaktionsgeschwindigkeiten handelt, die durch katalytische Einflüsse sehr leicht beeinflusst werden. Es kommt überdies noch hinzu, dass die Geschwindigkeit, mit der die Aktivierung in einem gegebenen Falle erfolgt, davon abhängt, um wieviel die Lösungswirkung die Oxydationswirkung überwiegt. Nur wenn der Unterschied beider Wirkungen verhältnismässig gross ist, wird das Eisen innerhalb weniger Minuten aktiv werden. Je kleiner der Unterschied ist, um so längere Zeit wird bis zum Eintritt der Aktivität verstreichen. So berichtet Heathcote[1]) von einem Falle, in dem die Aktivität erst nach 20 Stunden eintrat. Wir sehen aus dem allen, dass die Prüfung des Verhaltens gegen Salpetersäure kein geeignetes Mittel zur Bestimmung des passiven Zustandes des Eisens ist. Aufschluss über die Passivität des Eisens können wir demnach nur durch elektromotorische Messungen oder durch Bestimmung der Polarisationskapazität gewinnen. Diese Messungen müssen natürlich ohne Ausschaltung des passivierenden Vorganges und in dem Elektrolyten selbst ausgeführt werden, in dem das Eisen passiviert wurde, da die Passivität freiwillig abnimmt, und eine Überführung in einen andern Elektrolyten nicht ohne Änderung des passiven Zustandes ausführbar ist.

Wir haben im Vorstehenden versucht, das Problem der Passivität des Eisens auf das allgemeinere der Ausbildung von Gasbeladungen an angreifbaren Elektroden zurückzuführen, und haben des weitern dargelegt, dass die Annahme von Gasbeladungen zur Erklärung des Verhaltens des passiven Eisens ausreichend ist. Eine abschliessende Lösung

[1]) Loc. cit.

des Problems der Passivität ist durch diese Zurückführung auf ein allgemeineres Problem nicht gegeben, da eben dieses Problem noch keine ausreichende Bearbeitung gefunden hat. Aber wir gelangen hierdurch zu einer exaktern Fragestellung, die von dem Wunderbaren, das in dem Begriff der Passivität liegt, absieht und die Aufmerksamkeit auf Dinge lenkt, die der experimentellen Forschung zugänglich sind.

Im Vordergrund des Interesses steht die Frage nach der Natur der Gasbeladungen, ob sie eine feste Lösung, eine adhärierende Oberflächenschicht oder vielleicht ein Mittelding zwischen beiden darstellen. Das Material, das über diese Frage in der Litteratur vorliegt, ist nur mangelhaft. Einige Andeutungen, in welcher Weise eine mögliche Antwort erfolgen wird, ergaben sich im Laufe dieser und auch der folgenden Arbeit. Zu einer Verallgemeinerung sind sie nicht ausreichend. Vielleicht aber geben die vorstehenden Ausführungen die Anregung zur Inangriffnahme einer auf diese Ziele gerichteten Untersuchung.

B. Über die an Eisenelektroden beobachteten periodischen Erscheinungen.

Die an Eisenelektroden auftretenden periodischen Erscheinungen beruhen auf einem periodisch wiederkehrenden Passiv- und wieder Aktivwerden des Eisens. Sie stehen daher in engem Zusammenhang mit den Ursachen des passiven Zustandes, und wir wollen im folgenden versuchen, unsere Ausführungen über die Passivität auf die periodischen Erscheinungen des Eisens anzuwenden. Eine abschliessende Lösung der periodischen Erscheinungen ist hiermit nicht beabsichtigt, da eine solche nicht ohne die bisher fehlenden quantitativen Grundlagen durchführbar ist. Doch glaube ich, dass die folgenden Ausführungen die Wege einer möglichen Erklärung geben. Wir werden hierbei auch Gelegenheit haben, auf einige Einflüsse, die in der vorigen Abhandlung nur angedeutet wurden, die aber für das Zustandekommen und besonders für die Geschwindigkeit des Eintritts der Passivität unter Umständen wesentlich sind, näher einzugehen, und so eine zum Teil notwendige Ergänzung der vorigen Abhandlung geben.

Wenn wir Eisen in verdünnter Schwefelsäure anodisch polarisieren, so treten unter den geeigneten Bedingungen periodische Schwankungen des Polarisationsstromes auf. Von den zahlreichen Beschreibungen dieser periodischen Erscheinungen ist hier die von Joule wiedergegeben[1]).

[1]) Bezüglich der Litteraturnachweise verweise ich auf Ostwald: „Die Elektrochemie, ihre Geschichte und Lehre“, sowie auf die von ihm in Dieser Zeitschr.

Über die Versuchsanordnung ist Folgendes zu bemerken. Eine Eisenelektrode wurde in verdünnter Schwefelsäure durch den Strom einer Batterie von Daniellelementen anodisch polarisiert. Als Kathode diente eine amalgamierte Zinkplatte. Bestand die Batterie aus fünf Zellen, so fand ununterbrochene Sauerstoffentwicklung statt. Bei drei Zellen entstand eine intermittierende Wirkung, deren Verlauf an den Ausschlägen eines eingeschalteten Galvanometers beobachtet wurde. Joule schreibt: „Zuerst wurde das Eisen gelöst und die Nadel auf 45 Grad abgelenkt. Dann begann es Sauerstoff zu entwickeln, und die Nadel fiel gleichzeitig schnell, bis sie bei 15 Grad stand; dann hörte die Entwicklung des Sauerstoffs plötzlich wieder auf, und die Nadel sprang vorwärts und schwankte um ihre frühere Ruhelage bei 45 Grad. Das Eisen blieb in jedem dieser Zustände rund eine halbe Minute, und ein weisses Häutchen zog sich jedesmal über seine Oberfläche in dem Augenblicke, wo der Sauerstoff sich eben entwickeln wollte, und verschwand plötzlich, wenn die Entwicklung aufhörte.“ Joule beschreibt dann weitere Versuche, in denen in den Stromkreis statt der einen zwei Eisenzinkketten parallel eingeschaltet waren. Der Verlauf der Stromschwankungen war derselbe wie bei dem vorigen Versuche. Als besonderes Ergebnis hebt Joule hervor, dass die Entwicklung der Gasbläschen an beiden Eisenstäben gleichzeitig erfolgte. Aus diesen Versuchen ist ersichtlich, dass der Eintritt der Gasentwicklung für das Zustandekommen der periodischen Stromschwankungen von wesentlichem Einfluss ist. Die gleichzeitige Gasentwicklung an beiden Elektroden ist übrigens leicht verständlich. Nach den Untersuchungen Casparis[1]) erfolgt die Gasentwicklung an Elektroden aus dem gleichen Metall bei nahe demselben Potential, und die Anordnung von Joule ist eben so getroffen, dass sich an beiden Eisenelektroden stets die gleiche Spannung einstellt.

Den ganzen Gang des Versuches werden wir nach unsern bisherigen Erörterungen in folgender Weise aufzufassen haben. Sofort nach Stromschluss wird die Stromleitung teils durch das in Lösung gehende Eisen, teils durch die an der Elektrode zur Abscheidung gelangenden Anionen des Elektrolyten übermittelt. Gleichzeitig löst sich das Eisen chemisch in der Säure auf. Die Konzentration der Wasserstoffionen in der Nähe der Elektrode wird verringert, die der Eisen-

35, 204 (1900) gegebene geschichtliche Zusammenstellung der bisher beobachteten periodischen Erscheinungen, der die hier besprochenen Fälle entnommen sind, soweit nicht anderweitig auf ihren Ursprung verwiesen wurde. Über andere periodische Erscheinungen siehe Zeitschr. für Elektrochemie 7, 629—635 u. 8, 496—500.

[1]) Diese Zeitschr. 30, 89 (1899).

ionen vergrössert, und die Reaktion hierdurch verlangsamt. Ausserdem übt die durch den Strom bewirkte Polarisation ihren hemmenden Einfluss auf die Auflösungsgeschwindigkeit des Eisens aus, der nach unsern frühern Erörterungen mit der Stärke der Polarisation zunimmt. Es ist daher möglich, dass bei einer geeignet gewählten Polarisationsspannung nach einiger Zeit der passive Zustand eintritt, und die Stromstärke auf Null herabsinkt. Das passive Eisen geht nur langsam in Lösung. Infolgedessen wird die Konzentration der Wasserstoffionen in der Nähe der Elektrode wieder auf ihren alten Wert steigen, während die Konzentration der Eisenionen entsprechend abnimmt. Die Konzentration der Gasbeladung wächst mit der Menge der abgeschiedenen Anionen, bis der Druck erreicht ist, bei dem dann die Gasentwicklung einsetzt.

Wir können den Eintritt der Gasentwicklung an einer polarisierten Elektrode mit dem Auslösen einer Übersättigungserscheinung vergleichen[1]). Es kommen aber noch besondere Einflüsse hinzu, die durch die bei der Bläschenbildung auftretenden Oberflächenenergien bedingt sind. Die Bläschenbildung setzt erst bei einer gewissen Überspannung ein, dann aber entweicht eine solche Gasmenge, dass der Gasdruck auf der Elektrode beträchtlich herabsinkt, vorausgesetzt natürlich, dass die Nachlieferung der entweichenden Gasmenge nicht momentan erfolgt. Diese Druckschwankungen bedeuten ein Schwanken des Potentials der Elektrode und damit auch ein Schwanken in der Stärke des polarisierenden Stromes. Solche Schwankungen treten unter den genannten Bedingungen immer ein, wenn die Gasentwicklung an einer Elektrode, wie es in der Regel der Fall ist, nicht umkehrbar erfolgt. Bei geeigneter Stromdichte sind sie bei fast allen elektrolytischen Versuchen zu beobachten, die von einer Gasentwicklung begleitet sind. Diese Stromschwankungen treten jedoch nur wenig hervor und können den von Joule beschriebenen periodischen Erscheinungen, die ganz bedeutenden Stromschwankungen entsprechen, nicht an die Seite gestellt werden.

Bei völlig unangreifbaren Elektroden kann die Gasentwicklung nur in der geschilderten Weise verlaufen. Anders bei den Elektroden, die wie das passive Eisen nach unserer Auffassung nur unangreifbar sind, solange sie von einer Gasbeladung bedeckt sind. Wenn bei derartigen Elektroden die Gasentwicklung einsetzt, so ist es möglich, dass durch die entweichende Gasmenge die Konzentration der Gasbeladung bis auf den Wert herabgedrückt wird, bei dem durch den Angriff der Säure der aktive Zustand herbeigeführt werden kann. Es ist für das Zustandekommen der periodischen Erscheinungen übrigens nicht

[1]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie, S. 472.

erforderlich, dass durch das Entweichen der Gasblase die Konzentration der Gasbeladung auf der ganzen Elektrode gleichmässig erniedrigt wird, sondern es genügt, wenn sie, wie es wohl wahrscheinlich der Fall ist, an einer Stelle auf den Wert herabsinkt, bei dem die Einwirkung der Säure mit Erfolg einsetzen kann. Denn bei der äusserst geringen Gasmenge, die eine Gasbeladung ausmacht, genügt eine minimale Menge des chemisch entwickelten Wasserstoffs, um den aktiven Zustand völlig herbeizuführen. Sobald der aktive Zustand des Eisens erreicht ist, wird es sich wieder lebhaft in der Säure lösen, die Konzentration der Wasserstoffionen in der Nähe der Elektrode wird ab-, die der Eisenionen zunehmen, kurz, es werden sich die vorhin geschilderten Reaktionen wiederholen.

Für das Zustandekommen der periodischen Erscheinungen dieser Art erscheinen fünf Momente ausschlaggebend: Die Konzentration der Wasserstoffionen, die Stromdichte, die eintretenden Konzentrationsänderungen, das Stattfinden der Gasentwicklung und die Beschaffenheit der Elektrode. Wenn die Konzentration der Wasserstoffionen zu gross ist, und sich das Eisen zu stürmisch löst, so sind keine periodischen Erscheinungen möglich. Das Eisen wird erst bei so grossen Stromdichten passiv, dass diese das Zustandekommen der periodischen Erscheinungen verhindern, weil sie die entweichenden Gasmengen momentan nachliefern. In alkalischen Lösungen können periodische Erscheinungen dieser Art nicht eintreten, weil in diesen Lösungen nach dem Entweichen der Gasblase keine Reaktion einsetzt, die die Konzentration der Gasbeladung weiter erniedrigen oder ihre Vergrösserung auch nur einen Augenblick hindern könnte. Die Stromdichte ist insofern von Einfluss, als sie gross genug sein muss, um mit Unterstützung der in der Nähe der Elektrode eintretenden Konzentrationsänderungen die Passivität nach einer gewissen Zeit herbeiführen zu können. Sie wirkt daher bestimmend für die Grösse der auftretenden Perioden, die von der Geschwindigkeit abhängt, mit der der passive Zustand wieder erreicht und die in Bläschenform entweichende Gasmenge wieder nachgeliefert wird. Erfolgt beides momentan, so findet ununterbrochene Gasentwicklung statt, und die periodischen Schwankungen sind nicht mehr wahrnehmbar. Durch Verringerung der Stromdichte kann die Dauer der Perioden in weiten Grenzen verändert werden. Damit jedoch überhaupt periodische Erscheinungen dieser Art zu stande kommen, ist es notwendig, dass die Stromdichte gross genug ist, um nach dem Eintritt der Passivität auch die Gasentwicklung hervorrufen zu können, die den Anstoss zum Eintritt der Perioden gibt. Endlich muss die Oberflächenbeschaffenheit der Elektrode derart sein, dass sie die Bil-

dung grosser zusammenhängender Gasblasen ermöglicht, da die regelmässige Entwicklung kleiner Bläschen zu sekundären Schwankungen Anlass giebt und das Zustandekommen grosser Schwankungen verhindert.

Eine andere Art von periodischen Erscheinnngen wurde zuerst von Keir und Wetzlar beobachtet. Sie fanden, dass Eisen in Silbernitratlösungen von einem gewissen Gehalt an Salpetersäure zuerst Silber ausfällt, dass dann aber die Reaktion aufhört, und das ausgefällte Silber wieder in Lösung geht, ohne dass Wasserstoff entweicht. Wir können die bei diesem Versuch auftretenden Reaktionen in folgender Weise auffassen. Im Beginn des Versuches geht Eisen unter Ausfällung von Silber in Lösung, ein Vorgang, der der Betätigung folgender Kette entspricht:

$$\text{I.}\quad Fe \mid Fe^{\cdot\cdot} \mid Ag^{\cdot} \mid Ag$$
$$\longrightarrow$$

in der der Strom im Elektrolyten vom Eisen zum Silber fliesst. Dieser Reaktion kann von zwei Seiten ein Ende gesetzt werden, nämlich sowohl durch Verringerung der Konzentration der Silber- und Erhöhung der der Eisenionen, als durch die passivierende Wirkung der Salpetersäure. Letzterer Vorgang kommt um so energischer zur Wirkung, je weniger lebhaft sich das Eisen löst, d. h. unter sonst gleichen Umständen, je geringer die Konzentration der Silberionen geworden ist. Nebenher geht die chemische Auflösung des Eisens, die um so langsamer erfolgt, je geringer die Konzentration der Wasserstoffionen, und je grösser die der Eisenionen in der Nähe der Eisenelektrode ist. Durch Änderung der Konzentration der Wasserstoffionen wird ausserdem das Oxydationsvermögen der Salpetersäure geändert. Durch Zusammenwirken aller dieser Momente wird das Eisen bei einer geeigneten Konzentration der Salpetersäure passiv, nachdem die Reaktion eine gewisse Zeit gedauert hat. Nunmehr beginnt sich das ausgeschiedene Silber zu lösen, wobei wir es wieder mit einem elektrochemischen Vorgang zu tun haben, da sich das Silber löst, ohne dass Wasserstoff entwickelt wird. Das in Salpetersäurelösung passivierte Eisen ist wahrscheinlich von einer Beladung von Stickoxyden bedeckt. Es liegen jedoch keine Untersuchungen darüber vor, nach welchen Gleichungen die elektromotorische Wirksamkeit der Stickoxyde erfolgt. Für die Stromrichtung macht es aber keinen Unterschied, ob der vorhandene Potentialsprung von einer Stickoxyd- oder von einer Sauerstoffbeladung herrührt. Wir können es demnach so auffassen, als wenn wir es mit einer Kette zu tun haben, die aus einer Silber- und einer Sauerstoffelektrode gebildet ist, und in der im gegebenen Zustande der Strom vom Silber durch den Elektrolyten zum Eisen fliesst:

$$\text{II.}\quad O_2 \mid O'' \mid Ag^{\cdot} \mid Ag.$$
$$\longleftarrow$$

Die an der Elektrode verbrauchte Gasmenge wird von der Salpetersäure nachgeliefert. Die Reaktion wird also, wenn die Konzentration der Salpetersäure in der unmittelbaren Nähe der Elektrode stets genügend gross bleibt, erst mit völliger Auflösung des anfangs abgeschiedenen Silbers ihr Ende finden, und das Eisen wird in passivem Zustande zurückbleiben. Wenn die oxydierende Wirkung der Salpetersäure in der Nähe der Elektrode aber nicht mehr ausreicht, die durch den Strom verbrauchte Gasmenge schnell genug nachzuliefern, so wird das Eisen in den aktiven Zustand zurückkehren, und der ganze Vorgang wird von neuem beginnen.

Fechner veränderte diesen Versuch, indem er eine Eisen- und eine Silberelektrode in salpetersaure Silberlösung tauchte und den Stromkreis durch ein Galvanometer schloss. Zuerst floss nach seiner Angabe der Strom vom Eisen durch den Elektrolyten zum Silber. Eisen ging in Lösung, und Silber wurde ausgefällt. Die Reaktion hörte nach einiger Zeit auf. Das Eisen wurde passiv, und der Strom floss vom Silber zum Eisen, während Silber in Lösung ging. Nach einiger Zeit nahm das Eisen wieder den aktiven Zustand an, worauf der ganze Vorgang von neuem begann. Der Versuch verläuft also in allem wesentlichen genau wie der vorhin beschriebene, nur dass durch die getroffene Anordnung die Änderung der Stromrichtung direkt sichtbar wird.

Die Salpetersäure ist das passivierende Mittel, und die nach dem Eintritt der Passivität auftretende kathodische Polarisation sucht den aktiven Zustand wieder herbeizuführen. Die Passivierung des Eisens durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure wird, wie schon ausgeführt, durch die eintretenden Konzentrationsänderungen begünstigt. Ausserdem ist noch zu berücksichtigen, dass durch die reduzierende Wirkung des sich lösenden Eisens auf die Salpetersäure Stickoxyde gebildet werden, auf deren Gegenwart wohl hauptsächlich die oxydierende Wirkung der Salpetersäure beruht. Sobald der passive Zustand des Eisens eingetreten ist, gleichen sich die eingetretenen Konzentrationsänderungen wieder aus, und unter den geeigneten Umständen vermag die kathodische Polarisation das Eisen wieder zu aktivieren, zumal ja auch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure in der Nähe der Elektrode durch Aufbrauch der betreffenden Stoffe geringer wird.

Nach den vorliegenden Berichten bleibt das Eisen bei diesen Versuchen, nachdem es mehrmals seinen Zustand geändert hat, stets passiv zurück. Es ist dies wohl darauf zurückzuführen, dass bei den Versuchen die Konzentration der Wasserstoffionen andauernd ab-, die der

gebildeten Stickoxyde, denen wahrscheinlich ein grosser Einfluss zukommt, aber zunimmt.

Heathcote[1]) erzeugte periodische Schwingungen, indem er Eisen in konzentrierter Salpetersäure, in der es von selbst passiv wurde, kathodisch polarisierte. Der Vorgang ist hier im Prinzip derselbe wie in den eben besprochenen Fällen, nur dass hier die kathodische Polarisation durch eine konstante äussere elektromotorische Kraft verursacht wird, und das Schwergewicht für das Zustandekommen der Schwingungen also bei den eintretenden Konzentrationsänderungen liegt.

Alle diese periodischen Erscheinungen stimmen darin überein, dass bei ihnen die Passivität durch die oxydierende Wirkung der Salpetersäure mit Unterstützung der eintretenden Konzentrationsänderungen herbeigeführt wird, und dass die lösende Wirkung der Säure bei ausgeglichenen Konzentrationsänderungen und mit Unterstützung kathodischer Polarisation das Eisen wieder aktiviert. Wenn die chemische Auflösung des Eisens mit der gleichen Geschwindigkeit erfolgen würde, mit der die Diffusion die eintretenden Konzentrationsänderungen auszugleichen vermag, würden periodische Erscheinungen dieser Art nicht möglich sein. Es würden sich alsdann immer stationäre Zustände ausbilden. Dasselbe würde eintreten, wenn die aktivierenden und die passivierenden Reaktionen mit den gleichen Geschwindigkeiten erfolgten.

Eine dritte Art von periodischen Erscheinungen, die den eben beschriebenen ähnlich ist, aber sich doch in einem wesentlichen Punkte von ihnen unterscheidet, beobachtete ich, als ich das Verhalten des passiven Eisens gegen den Angriff der Halogene untersuchte. Eine Eisenelektrode wurde in verdünnter Schwefelsäure anodisch polarisiert und nach Eintritt der Passivität Chlorionen hinzugegeben. Wie an den Ausschlägen eines eingeschalteten Ampèremeters ersichtlich war, begann sich das Eisen alsdann periodisch zu lösen. Die periodischen Stromschwankungen traten, wie spätere Versuche zeigten, stets ein, wenn eine Eisenelektrode in einer Chlorionen enthaltenden Schwefelsäurelösung anodisch polarisiert wurde. Die auftretenden Stromschwankungen erwiesen sich als direkt abhängig von der Menge der vorhandenen Chlorionen, sie nahmen ab bei einer Vergrösserung der Konzentration der Chlorionen. Wurde die Eisenelektrode bewegt, so blieben die Stromschwankungen aus. Ein Zeichen, dass auch hier Konzentrationsänderungen in der unmittelbaren Nähe der Elektrode eine Rolle spielen. Ferner zeigte es sich, dass jedesmal, wenn die Auflösung des Eisens

[1]) Loc. cit.

periodisch erfolgte, aus den zu Boden sinkenden Schlieren Gasbläschen aufstiegen. Ein Geruch nach Chlor war nicht bemerkbar, die Gasbläschen konnten daher nur aus Sauerstoff bestehen, während die Schlieren wenigstens zum Teil aus Eisenhypochlorit bestehen mussten. Alle verwandten Eisenelektroden zeigten ein gleiches Verhalten. Die Stromschwankungen blieben bei sehr verschiedenen Polarisationsspannungen bestehen. In schwächerm Masse veranlassen Bromionen und in noch geringerm Jodionen ähnliche Schwankungen. Quantitative Messungen über den Verlauf der Stromschwankungen und der eintretenden chemischen Umsetzungen und Konzentrationsänderungen wurden bisher nicht angestellt, da aber der Fall eine exakte Behandlung zuzulassen scheint, wurden solche für später in Aussicht genommen.

Das Zustandekommen dieser periodischen Erscheinungen lässt sich in einfacher Weise übersehen. Wenn wir eine Eisenelektrode als Anode eines polarisierenden Stromes in eine Chlorionen enthaltende Schwefelsäurelösung tauchen, so werden sowohl Chlor- wie Sauerstoffionen an der Elektrode entladen werden. Über die an der Elektrode ausserdem auftretenden Vorgänge gelten die schon wiederholt gemachten Bemerkungen. Da das abgeschiedene Chlor mit dem Eisen reagiert, so werden die Chlorionen schon bei einem verhältnismässig hohen Potential entladen werden. Das gebildete Eisenchlorid sinkt in Schlieren zu Boden. Die Folge davon ist, dass der Elektrolyt in der Nähe der Elektrode an Chlorionen verarmt, und nunmehr auf der Elektrode eine Sauerstoffpolarisation zur Ausbildung gelangt. Da das Chlor jetzt nicht mehr direkt mit dem Eisen reagieren kann, wird es erst bei einem niedern Potential zur Abscheidung gelangen. Während die Elektrode dieses erlangt, steigt die Konzentration der Chlorionen wieder an, und an der nunmehr passiven Elektrode werden von neuem Chlorionen zur Entladung kommen. Zugleich aber setzt die Bildung des Eisenhypochlorits ein. Die schützende Sauerstoffpolarisation wird verbraucht, und das Eisen befindet sich wieder im aktiven Zustande, worauf der ganze Vorgang von neuem beginnt. Das Besondere dieser Art der periodischen Erscheinungen liegt darin, dass die schützende Gaspolarisation durch die Bildung einer besondern Verbindung, in diesem Falle einer Eisenchlorsauerstoffverbindung verbraucht wird. Würde die Gaspolarisation nicht in irgend einer Weise aufgebraucht, so müsste sich bei Polarisationsspannungen, bei denen das Eisen unter den gegebenen Umständen in der reinen Schwefelsäure passiv wird, ein stationärer Zustand von mittlerer Angreifbarkeit des Eisens ausbilden.

Auf der achten Hauptversammlung der deutschen elektrochemischen

Gesellschaft[1]) und auch schon vorher[2]) hat Ostwald die Vermutung ausgesprochen, dass es sich bei den periodischen Erscheinungen um die gleichzeitige Wirkung zweier Energiearten handle, von denen sich die eine nur in begrenzter Menge aufspeichern lasse. In dem ersten Falle der betrachteten periodischen Erscheinungen lässt sich diese Auffassung ohne weiteres durchführen. Die elektrische Energie des Polarisationsstromes wird in der sich ausbildenden Gaspolarisation aufgespeichert. Die Grenze der Aufspeicherung ist gegeben, wenn der Teildruck der abgeschiedenen Gase zur Bläschenbildung ausreicht.

Im zweiten Falle kommen die Perioden dadurch zu stande, dass die lösenden oder aktivierenden Reaktionen mit einer andern Geschwindigkeit verlaufen als die polarisierenden oder passivierenden, und beide Arten der Vorgänge sich gegenseitig in der Weise beeinflussen, dass die Geschwindigkeit des Lösungsvorganges am geringsten ist, wenn die Polarisation ihren Höhepunkt erreicht hat, und die Wirkung der polarisierenden Vorgänge am meisten zur Geltung kommt, wenn die Elektrode am wenigsten angegriffen wird. Ausserdem kommt hinzu, dass die einzelnen Reaktionen sich selbst durch Anhäufung der Reaktionsprodukte und teilweisen Aufbrauch der reagierenden Stoffe verlangsamen, und die auftretenden Konzentrationsänderungen durch Diffusion ausgeglichen werden.

Im dritten Falle tritt die Passivität ein, weil die lösenden Vorgänge mit einer solchen Geschwindigkeit erfolgen, dass in kurzer Zeit in der Nähe der Elektrode eine Verarmung an den bei dieser Reaktion beteiligten Stoffen eintritt, und nunmehr die passivierenden Vorgänge zur Geltung kommen können. Die Aktivität wird durch die Bildung einer die schützende Gasbeladung aufbrauchenden Verbindung herbeigeführt, die nach teilweisem Ausgleich der Konzentrationsänderungen eintritt.

Die Grundgedanken der vorliegenden Ausführungen wurden zu Beginn des Sommersemesters 1902 in dem hiesigen Physikalisch-Chemischen Institut in einer der zur Besprechung wissenschaftlicher Arbeiten festgesetzten Stunden vorgetragen. Bei den sich teils sofort, teils später anschliessenden Diskussionen verdanke ich meinen Herren Institutsgenossen, besonders aber Herrn Professor Ostwald und dem Subdirektor des Instituts, Herrn Privatdozenten Dr. Luther, manche klärenden und vertiefenden Bemerkungen, für die ich auch an dieser Stelle meinen Dank aussprechen möchte.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 7, 635. [2]) Diese Zeitschr. 35, 211 (1900).

Leipzig, Dezember 1902.

Über
Löslichkeitsbeeinflussungen durch anorganische Salze.

Von

Wilhelm Biltz.

(Mitteilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

Vor einiger Zeit habe ich in einer Abhandlung über Lösungen anorganischer Salze in Wasser[1]) darzulegen versucht, in welcher Weise gewisse Anomalien im physikalischen Verhalten von Salzlösungen in Beziehung zu dem chemischen Charakter der gelösten Salze gebracht werden können. Aus dem Umstande, dass die Grösse der Abweichungen vom Massenwirkungsgesetze in ähnlich regelmässiger Weise, wie der Betrag gewisser physikalischer Konstanten mit der Natur der Salze ausserordentlich stark variiert, schien hervorzugehen, dass auch der Grund für die fraglichen Anomalien in viel höherm Grade in der Eigenart der gelösten Stoffe zu suchen sei, als in bestimmten, allen den in Rede stehenden Körpern gemeinsamen Eigenschaften z. B. ihrem relativ hohen Dissociationsgrade. Die angestrebte Erkenntnis von Gesetzmässigkeiten auf dem genannten Gebiete zu fördern, war auch der Zweck der folgenden Versuche, die sich auf die Löslichkeit indifferenter Stoffe in Wasser bei Anwesenheit anorganischer Salze beziehen.

Eine durch Anwesenheit derartiger Stoffe bedingte Löslichkeitsbeeinflussung sollte nach den einfachen Gesetzen der verdünnten Lösungen bekanntlich nicht existieren. Tatsächlich ist sie bereits in vielen Fällen beobachtet worden. In neuerer Zeit hat sich besonders Rothmund[2]) mit der Bearbeitung dieses Gebietes beschäftigt; es hatte sich aus seinen Beobachtungen über die Löslichkeit von Phenylthiokarbamid in Salzlösungen ergeben, dass Nitrate am wenigsten beeinflussen, stärker das von den Karbonaten allein untersuchte Natriumkarbonat, am stärksten Sulfate, eine Reihenfolge, wie sie sonstigen Messungen physikalisch-chemischer Anomalien in Salzlösungen durchaus entspricht.

---

[1]) Diese Zeitschr. **40**, 185 (1902).
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 401 (1900).

Meinen Zwecken zufolge habe ich nach vorheriger Verständigung mit Herrn Rothmund die Messungen auf einige besonders interessant erscheinende Fälle ausgedehnt. Von besonderm Werte erschien es, das Verhalten der Haloide zu prüfen; es war notwendig, zu diesem Zwecke eine analytisch etwas modifizierte Methode auszuarbeiten.

Für die Untersuchung der Nitrate, Nitrite, Chlorate und des Natriumperchlorats war die Versuchsanordnung die nämliche, wie die von Rothmund. In einem Thermostaten, der die Temperatur von 20° hielt, wurden während etwa 14 Stunden Flaschen, die mit den Lösungen und 1—2 g Phenylthioharnstoff (Präparat von Kahlbaum) beschickt waren, vermittelst einer der von Noyes[1]) angegebenen ähnlichen Vorrichtung in Rotation erhalten. Zur Analyse wurden je Proben von 20 ccm entnommen und in diesen der Thioharnstoff durch titrierte, ammoniakalische Silbernitratlösung entschwefelt, worauf die überschüssige Silberlösung angesäuert und nach dem Abfiltrieren des Silbersulfids mit Rhodanammonium zurücktitriert wurde. Bezüglich der Einzelheiten sei auf die Rothmundsche Arbeit verwiesen. Nach 5—7 Stunden wurde die Analyse wiederholt, eventuell auch mehrmals. Die angeführten Werte sind Mittel von mindestens zwei gut übereinstimmenden Resultaten.

Die Löslichkeit des Phenylthiokarbamids in reinem Wasser von 20° ergab sich zu

13.95	13.87	13.92	14.00	Millimole pro Liter.
		Das Mittel beträgt	13.935	„
		während Rothmund	13.94	„ fand.

Die zur Verwendung kommenden Präparate wurden sorgfältig auf Verunreinigungen durch Haloide geprüft. Natriumnitrit ergab einen Natriumchloridgehalt von 0.06% als Mittel von vier Chlorbestimmungen nach der Volhardschen Methode; Kaliumnitrit einen solchen von 0.16% *KCl*. Dem Gehalte des Präparats an Chlorid entsprechend wurde das Ergebnis der Bestimmung des Phenylthiokarbamids korrigiert; auf die Löslichkeit des Phenylthiokarbamids können diese geringen Verunreinigungen keinen messbaren Einfluss haben.

Ferner erwies es sich als nötig, bei der Analyse des Phenylthiokarbamids bei Anwesenheit von Nitriten das ausgeschiedene Schwefelsilber in ammoniakalischer Lösung zu filtrieren, erst unmittelbar vor der Titration anzusäuern und die gebildete salpetrige Säure durch Kochen zu entfernen. Die erkaltete Lösung wurde zurücktitriert.

Für die Untersuchung der Haloidsalze wurde die Entschwefelung mittels alkalischer Silberlösung beibehalten und die Menge des gebildeten Silbersulfids gewichtsanalytisch ermittelt. Das gleichzeitig ent-

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 606 (1892).

standene Halogensilber wurde entweder mit Ammoniak oder Natriumthiosulfat in Lösung gehalten. Es ist hierbei natürlich keineswegs nötig, eine zur Fällung des gesamten Halogens plus Schwefels ausreichende Menge Silberlösung zu verwenden; vielmehr setzt sich schon gebildetes Halogensilber spontan mit Sulfid zu Schwefelsilber um, dessen Löslichkeit, wie bekannt, wesentlich geringer, als die des Halogensilbers ist. Allerdings ist zu einer quantitativen Umsetzung nötig, dass die Konzentration des Sulfids einen bestimmten Betrag erreicht. Bei der Umsetzung des relativ leicht löslichen Chlorsilbers in Silbersulfid, also bei der Entschweflung bei Anwesenheit von Chloriden, genügt zur Zersetzung des Thioharnstoffs Ammoniak. Bei der Analyse in Gegenwart von Bromiden ist verdünnte Natronlauge, bei Gegenwart von Jodiden eine nicht unbeträchtliche Menge von Natriumhydroxyd nötig, um eine vollständig glatte Reaktion herbeizuführen[1]).

Im einzelnen wurde bei Gegenwart von Chloriden folgendermassen gearbeitet: 40 ccm Lösung wurden der geschüttelten und durch kurzes Stehen im Thermostaten geklärten Flüssigkeit mittels einer Pipette mit Filtriervorrichtung (kurzes vorgeschaltetes, mit Glaswolle beschicktes Glasrohr) entnommen und mit 20—30 ccm 10 % Ammoniakflüssigkeit und 5 ccm $^1/_2$-norm. Silbernitratlösung gemischt. Das abgeschiedene Silbersulfid, das sich nach tüchtigem Umschwenken gut absetzt, wurde abfiltriert, heiss ausgewaschen und entweder im Goochtiegel als Ag_2S gewogen oder im Roseschen Tiegel mit Wasserstoff reduziert. Man kann dieser Reduktion vorarbeiten, wenn man zunächst das Silbersulfid im Sauerstoffstrome röstet.

0·0909 g Phenylthiokarbamid wurden in 50 ccm einer 30%igen Kochsalzlösung gelöst. Aus der Silbersulfidbestimmung ergab sich:

Phenylthiokarbamid gefunden: 0·0912 g.

Eine Löslichkeitsbestimmung von Phenylthiokarbamid in Wasser von 20°, dem nach Einstellung des Gleichgewichts Natriumchlorid zugesetzt wurde, ergab durch Wägung des reduzierten Silbers: 13·94 Millimole pro Liter.

Bei Gegenwart von Baryumchlorid musste der Silbersulfidniederschlag mit etwas verdünnter Salpetersäure gewaschen werden, um kleine Mengen Baryumkarbonat, die sich beim Filtrieren der alkalischen Flüssigkeit gebildet hatten, zu entfernen. Um bei Gegenwart von Aluminiumchlorid ein gleichzeitiges Mitausfallen von Aluminiumhydroxyd zu verhindern, wurde der Lösung vor der Fällung Weinsäure zugesetzt.

---

[1]) Die allgemeinere Anwendbarkeit von Thiosulfat zur gleichzeitigen Bestimmung von Sulfid und Haloid ist von mir in Gemeinschaft mit Herrn Wilke-Dörfurt geprüft worden. Die analytischen Belege werden an anderer Stelle publiziert werden.

Bei Anwesenheit von Bromiden wurden statt der Ammoniakflüssigkeit je nach der Konzentration der Bromide 20—40 ccm einer schwach ammoniakalischen Natriumthiosulfatlösung (50 %) und 5—6 Tropfen Natronlauge zugefügt. Nach schwachem Erwärmen wurde der anfangs hell gefärbte Niederschlag völlig schwarz und bestand nunmehr aus reinem Silbersulfid.

Bei Gegenwart von Jodiden schliesslich wurden zur Zersetzung des Phenylthiokarbamids unter sonst gleichen Umständen, wie beim Bromid 5 ccm Natronlauge verwendet.

0·1218 g Phenylthiokarbamid wurden in 40 ccm norm. *KJ*-Lösung gelöst. Die Silbersulfidbestimmung ergab 0·1206 g Phenylthiokarbamid.

Löslichkeitsbestimmungen in Wasser, dem nach Einstellung des Gleichgewichts Kaliumjodid zugesetzt war, ergaben durch Wägung des Silbers als Metall:

13·89 13·97 14·05 Millimole pro 1000 ccm.

Im folgenden sind die Anzahl Millimole Phenylthiokarbamid angegeben, die sich in 1000 ccm einer Salzlösung auflösen, deren Gehalt an Salz zwischen 1 und $^1/_8$ Mol pro Liter variiert. Jeder angegebene Wert ist das Mittel von mindestens zwei gut stimmenden Analysen derselben Lösung. Sind von einem Salze zwei Reihen von Daten angegeben, so handelt es sich um zwei voneinander gänzlich unabhängige Versuchsreihen.

Löslichkeit des Phenylthiokarbamids in *n* äquivalent-normalen Salzlösungen bei 20°.

	$n = {}^1/_8$	$n = {}^1/_4$	$n = {}^1/_2$	$n = {}^1/_1$
$NaCl$	13·28	12·83	11·90	10·02
$NaClO_3$	13·75	13·65	13·07	12·21
$NaClO_4$	14·15	14·05	13·58	12·56
KCl I[1]	13·43	12·77	12·14	10·62
„ II[2]	13·38	12·69	12·24	10·46
$KClO_3$	13·86	13·60	13·12	—
KNO_3	14·52	14·65	13·80	12·51
$NaNO_2$ I	14·35	13·82	12·99	11·52
„ II	14·34	13·82	13·15	11·52
$CsNO_3$ I	14·65	14·89	15·54	—
„ II	14·42	14·91	15·02	—
$RbNO_3$ I	14·22	14·44	14·31	14·18
„ II	—	—	14·48	14·27
KBr	13·50	13·35	12·80	11·76
KJ	14·12	14·48	14·31	14·60
NaJ	13·98	14·07	14·29	13·96
$^1/_2 BaCl_2$	13·12	12·92	12·22	10·44[3]
$^1/_3 AlCl_3$	12·95	12·82	12·03	10·69

[1]) Silber als Ag_2S im Goochtiegel gewogen. [2]) Silber als Metall im Roseschen Tiegel gewogen. [3]) In $^2/_1$-norm. Lösungen lösten sich 8·50 Millimole.

Die zur Veranschaulichung im folgenden gegebenen Kurven sind so gezeichnet, dass als Abscisse die Konzentration der Salzlösung, als Ordinate die Löslichkeit des Phenylsulfoharnstoffs in Millimolen eingetragen ist.

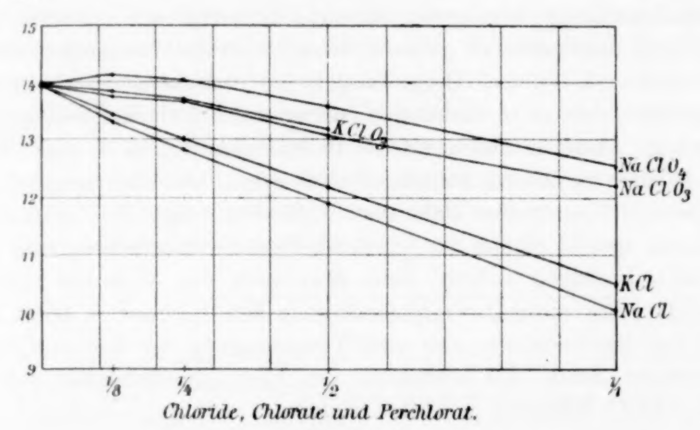


Fig. 1.

Fig. 1 zeigt den Einfluss, den die Grösse des Anions auf den Betrag der Anomalie hat. Dem idealen Fall, dass der Einfluss der Salze auf die Löslichkeit des ihnen gegenüber chemisch völlig indifferenten Körpers gleich Null ist, kommt das Natriumperchlorat am nächsten. Es folgt das Chlorat; die stärkste Abweichung zeigt das Chlorid. Die Reihenfolge der Kaliumsalze ist die gleiche; Kaliumperchlorat konnte wegen seiner geringen Löslichkeit nicht untersucht werden. *Ceteris paribus* sind, wie dies auch aus dem folgenden hervorgeht, die Natriumsalze stärker abnorm, als die Kaliumsalze. Dieser Befund steht in völliger Übereinstimmung mit den kryoskopischen und ebullioskopischen Daten[1]). Bezüglich der Messungen von Siedepunktserhöhungen durch Kaliumchlorid und Kaliumchlorat sei auf die Arbeit von Kahlenberg[2]) hingewiesen, welcher bei diesem eine wenigstens qualitative Übereinstimmung mit den Forderungen der elektrolytischen Dissociationstheorie konstatierte, während beim Kaliumchlorid mit wachsender Konzentration eine ständige, den theoretisch möglichen Wert überschreitende Abnahme der Molekulargrösse zu bemerken war. Ähnliche Beziehungen lassen unter anderm die Dampfdruckmessungen Tammanns[3]) erkennen. Eine Vergrösserung des Anions bedingt im vorliegenden Falle also eine Verringerung der Anomalie.

[1]) Vergl. Wilhelm Biltz, Diese Zeitschr. **40**, 203 u. 209 (1902).
[2]) Journ. Phys. Chem. **5**, 339 (1901).
[3]) Mém. de l'acad. de St. Pétersbourg (7) **35**, Nr. 9 (1887).

Der Vergleich der Kurven von Kalium- und Natriumnitrit mit denen der Nitrate lehrt dasselbe. In grössern Konzentrationen ist die Löslichkeitserniedrigung durch Nitrit grösser, als die durch Nitrat; die Kurven der Nitrate sind nach den Rothmundschen Messungen gezeichnet. In verdünnten Lösungen zeigt sich die zunächst auffallende Erscheinung, dass eine nicht unbeträchtlich grössere Menge Phenylsulfoharnstoff gelöst wird, als in reinem Wasser. Diese Tatsache findet indessen leicht ihre Erklärung darin, dass die in verdünnten Lösungen durch Hydrolyse abgespaltene salpetrige Säure chemisch auf das Phenylthiokarbamid so einwirkt, dass ein leichter in Wasser lösliches Sulfid oder Polysulfid entsteht, dessen Natur und Konstitution dahingestellt bleiben mag. Zu Gunsten dieser Deutung spricht einmal der Umstand, dass die Erscheinung nur in verdünnten Lösungen auftritt, dann aber auch der, dass ein Zusatz von zwei Tropfen verdünnter Salpetersäure zu den $^1/_8$-, bezw. $^1/_4$-norm. Lösungen von Natriumnitrit, also eine Vergrösserung der Konzentration der salpetrigen Säure, die Löslichkeit des Phenylthiokarbamids auf 15·32, bezw. 14·35 Millimole pro Liter steigert.

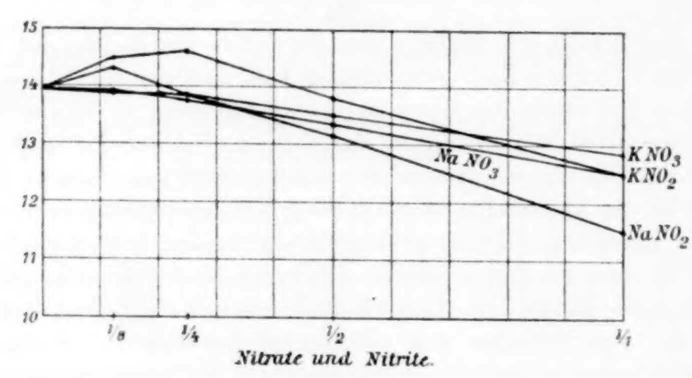


Fig. 2.

Es stand zu erwarten, dass sich auch in der Reihe der andern Alkalimetalle, sowie der Haloide die sonst beobachteten Regelmässigkeiten in gleicher Folge zeigen würden. Dies hat sich indessen nicht bestätigt. Nach den vorliegenden Messungen (vgl. Fig. 3) ordnen sich die Kurven der Alkalimetalle nach der Grösse ihrer Ordinaten in die Reihe: *Na*, *K*, *Li*, *Rb*, NH_4, *Cs*, abweichend von der sonst beobachteten Folge: *Li*, *Na*, NH_4, *K*, *Rb*, *Cs*. Nach den kryoskopischen Messungen, die ergeben hatten, dass die Dissociation des Cäsiumnitrats innerhalb der untersuchten Konzentrationen sich dem Verdünnungsgesetze exakt anschliesst, schien es besonders interessant, das Verhalten dieses

Salzes bezüglich seiner Löslichkeitsbeeinflussung zu prüfen. Unerwarteter Weise stellte sich heraus, dass durch Cäsium- und auch Rubidiumnitrat die Löslichkeit des Phenylthiokarbamids beträchtlich vergrössert wird. Ein derartiges Verhalten war bisher nur beim Ammoniumnitrat beobachtet worden. Wie bereits Rothmund hervorhebt, ist es unzulässig, diese Erscheinung durch Hydrolyse zu deuten. Ein Vergleich des Verlaufes der fraglichen Kurven mit dem der Nitritkurven lehrt dasselbe. Ebenso ausgeschlossen erscheint es zur Zeit, die Bildung von Komplexen zwischen Phenylthiokarbamid und den Salzen anzunehmen, da, wie Reynolds[1]) gezeigt hat, mono- und disubstituierte Sulfoharnstoffe im Gegensatze zu den nicht substituierten in keinem der von ihm untersuchten Fälle Additionsprodukte liefern.

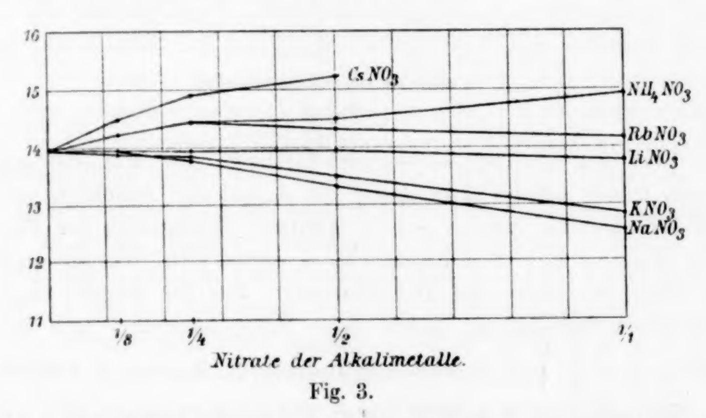


Fig. 3.

Wenn die Erklärung für das Verhalten des Cäsium, Rubidium- und Ammoniumnitrats auch noch völlig im Dunkeln liegt, so scheint es dennoch geboten, angesichts der geschilderten Tatsachen die Resultate der kryoskopischen Messungen an diesen Salzen mit einer gewissen Vorsicht auszuwerten.

Fig. 4 giebt eine Zusammenstellung der Messungen an einigen Salzen der Halogenwasserstoffsäuren. Auch diese entsprechen nicht der Erwartung. Am stärksten erniedrigend auf die Löslichkeit wirken die Chloride. Es folgt Kaliumbromid. Die Jodide scheinen, wenn man die vorliegenden Messungen verallgemeinern darf, wie die soeben erwähnten Nitrate die Löslichkeit zu vergrössern, wenn auch teilweise nur in geringem Betrage. Die Kurven des Baryum- und Aluminiumchlorids verlaufen ähnlich der des Natriumchlorids, zeigen keine besonders charak-

[1]) Journ. Chem. Soc. **59**, 383 (1891).

teristischen Eigenschaften und sind daher der Deutlichkeit halber fortgelassen.

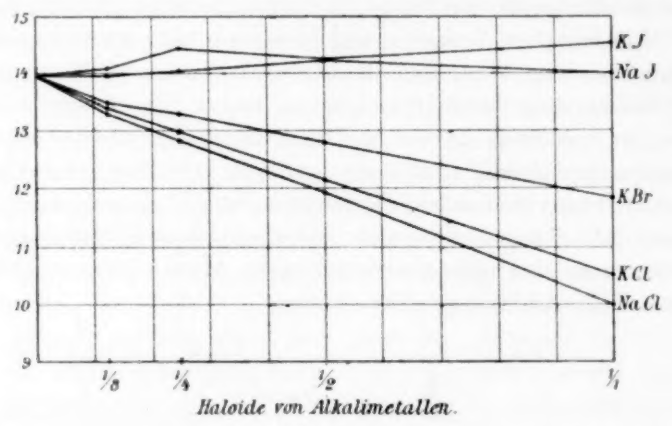


Fig. 4.

Von den von mir untersuchten Salzen sind nur die wenigsten bereits früher auf die Einwirkung, die sie auf die Löslichkeit von Gasen und Flüssigkeiten haben, geprüft worden. Soweit dies der Fall ist — beim Kalium- und Natriumchlorid — ergibt sich Übereinstimmung in der relativen Grösse der Beeinflussung. Für die relative äquivalente Löslichkeitserniedrigung durch diese Salze berechnet sich nach der Formel $\frac{1}{n}\,\frac{l_0-l}{l_0}$ (l_0 Löslichkeit in reinem Wasser, l Löslichkeit in der Salzlösung) der Wert 0·32, bezw. 0·28 als Mittelwert von je vier Messungen. In die von Rothmund bei Gelegenheit des Vergleiches seiner Resultate mit denen früherer Autoren gegebenen Tabelle (l. c. Seite 410) ordnen sich diese Zahlen ergänzend ein.

Im allgemeinen ist zu sagen, dass die Resultate meiner Versuche, obwohl sich im einzelnen manche Analogien mit den bei Messungen anderer Art gefundenen Regelmässigkeiten zeigen, doch in gewissen typischen Fällen (Verhalten der Alkalimetallnitrate, Verhalten der Alkalimetallhaloide) so grosse Differenzen aufweisen, dass es nicht ohne weiteres möglich erscheint, zur Deutung der physikalisch-chemischen Anomalie diese mit jenen unter einem Gesichtspunkte zu behandeln.

Bei der Ausführung der vorliegenden Versuche bin ich von Herrn Ernst Wilke-Dörfurt in dankenswertester Weise unterstützt worden.

Die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions abgeleitet aus Überführungsversuchen mit Salzsäure.

Von

A. A. Noyes und **G. V. Sammet.**

1. Zweck der Untersuchung.

Bei der Berechnung des Dissociationsgrades einer schwachen Säure aus ihrer Leitfähigkeit ist es nötig, zuerst auf irgend eine indirekte Weise den Wert ihrer molaren Leitfähigkeit bei vollständiger Dissociation zu ermitteln. Dies geschah gewöhnlich auf die Art, dass man zur molaren Leitfähigkeit des Natriumsalzes der Säure bei extremer Verdünnung die Differenz zwischen dem Grenzwert für Salzsäure und dem für Chlornatrium addierte. Die so erhaltenen Zahlen können jedoch einen bedeutenden Fehler enthalten, da die im Wasser vorhandenen Verunreinigungen die genaue Bestimmung der Leitfähigkeit der Salzsäure oder irgend einer andern starken Säure bei den Verdünnungen, bei denen die Dissociation nahezu vollständig ist, zur Unmöglichkeit machen. Die gewöhnlich gebrauchten Werte wurden daher auf die Weise erhalten, dass man durch Beobachtung der Veränderung der gemessenen Leitfähigkeit mit der Verdünnung den wahrscheinlichen Effekt jener Verunreinigungen zu ermitteln suchte und die erhaltenen Zahlen dementsprechend korrigierte.

Ein zweites, vom ersten unabhängiges Verfahren zur Berechnung der molaren Leitfähigkeit vollständig dissociierter Salzsäure würde darin bestehen, dass man die äquivalente Leitfähigkeit des Chlorions durch die Überführungszahl der mässig verdünnten Salzsäure dividieren würde. Der erste dieser beiden Werte ist bereits aus einer Anzahl von Untersuchungen der Überführung und der Leitfähigkeit des Natrium- und Kaliumchlorids mit einem grossen Grade von Genauigkeit und Sicherheit bekannt. Der zweite der Werte wurde ebenfalls von Hittorf, Bein, Hopfgartner, Jahn und Bogdan im Zusammenhange mit anderen Überführungsversuchen bestimmt; wegen der Wichtigkeit dieses Wertes als Grundlage für die zuverlässige Berechnung der Dissociationskonstanten von Säuren schien es uns der Mühe wert, ihn aufs neue zu bestimmen, umsomehr als wir Gründe hatten zu glauben, dass

durch Anwendung der früher in dieser Zeitschrift[1]) beschriebenen Methode sehr genaue Resultate erzielt werden könnten. Es ist der Zweck dieser Abhandlung, die Ergebnisse einer solchen Untersuchung, die mit Salzsäure von meistens $^1/_{60}$-norm. Konzentration, bei den drei Temperaturen von 10°, 20° und 30° durchgeführt wurde, bekannt zu machen. Als zur Deutung unserer Resultate behilflich, werden auch neue Bestimmungen der Leitfähigkeit der Säure bei den genannten Temperaturen mitgeteilt.

2. Herstellung und Titerstellung der Lösungen.

Um bez. der Reinheit der von uns der Elektrolyse unterworfenen Salzsäurelösungen ganz sicher zu sein, stellten wir dieselben, mit Ausnahme der mit 1 und 2 bezeichneten, für welche chemisch reine Handelsäure verwendet wurde, durch Verdünnung von uns selbst dargestellter konzentrierter Säuren mit aus alkalischer Permanganatlösung abdestilliertem Wasser dar. Die zur Herstellung der Lösungen 6 bis 12 verwendete konzentrierte Säure wurde durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf durch Fällung mit Salzsäuregas gereinigtes Chlornatrium dargestellt; der sich entwickelnde Chlorwasserstoff wurde zuerst durch eine wenig Wasser enthaltende Waschflasche geleitet und darauf in reinem Wasser absorbiert. Zur Herstellung der Lösungen 3, 4 und 5 erzeugten wir den Chlorwasserstoff durch Zutropfenlassen von konzentrierter Schwefelsäure zu reiner konzentrierter Salzsäurelösung; das Gas wurde gewaschen auf die schon erwähnte Weise, absorbiert und die resultierende Lösung darauf auf den gewünschten Grad verdünnt. Das zur Herstellung aller dieser Lösungen gebrauchte Wasser hatte bei 25° eine spezifische Leitfähigkeit kleiner als $1{\cdot}50 . 10^{-6}$ reziproker Ohm.

Der Titer der Salzsäurelösungen wurde durch Fällung von 150 g-Portionen mit Silbernitrat unter Zusatz von 2 ccm starker Salpetersäure bestimmt; nach der Fällung wurde eine halbe Stunde lang bis nahe an den Siedepunkt erwärmt, der Niederschlag durch Dekantation durch einen Goochschen Platintiegel mit kaltem Wasser gewaschen, auf dem Tiegel gesammelt und bei 135° während zwölf Stunden oder länger getrocknet, bis das Gewicht bis auf $^1/_{10}$ mg konstant blieb.

Wir stellten uns ausserdem eine angenähert 0·1-norm. Barymhydroxydlösung durch Auflösen des umkrystallisierten Handelsprodukts dar und bewahrten dieselbe in einer Flasche, an der ein Natronkalkröhrchen und ein Rohr zum Abziehen der Flüssigkeit derart angebracht waren.

[1]) Noyes, Diese Zeitschr. **36**, 65 (1901).

dass man Portionen entnehmen konnte, ohne die Lösung durch Kohlensäure der Luft zu verunreinigen. Durch Eindunsten von 100 ccm der Lösung unter Zusatz von Salpetersäure und Versetzen mit Silbernitrat wurde nachgewiesen, dass die Lösung von Chloriden ganz frei war.

Diese Baryumhydroxydlösung wurde mit den Salzsäurelösungen verglichen, indem man sie mit je 150 g der Säuren unter Verwendung von Phenolphtaleïn als Indikator titrierte. In sämtlichen Versuchen wurden die Lösungen dem Gewichte und nicht dem Volumen nach gemessen. Bei der Titration liess man die Baryumhydroxydlösung aus einem langen cylindrischen, 120 ccm fassenden Tropftrichter fliessen, der oben mit einem durchlochten Gummistopfen, durch den ein Natronkalkröhrchen hindurchging, verschlossen war, und dessen Abflussrohr etwa 10 cm unterhalb des Hahnes zu einer Spitze ausgezogen wurde. Den Tropftrichter füllte man auf die Weise, dass man die Spitze seines Abflussrohres mit dem zur Baryumhydroxydflasche führenden Rohr verband und durch Erzeugung von Minderdruck an der obern Öffnung des Trichters die Lösung in den Trichter hinaufsog; dadurch vermied man jede Berührung der Lösung mit kohlensäurehaltiger Luft. Die Spitze des Trichterrohres war während der Wägungen mit einem kleinen Reagensgläschen bedeckt.

3. Beschreibung der Methode.

In diesen Versuchen wurde derselbe Apparat benutzt, der für früher in diesem Laboratorium ausgeführte Überführungsbestimmungen ersonnen wurde[1]). Er besteht aus zwei weiten *U*-Röhren von 3·5 cm innerem Durchmesser und 40 cm Höhe; ein Arm jeder dieser Röhren ist oben rechtwinklig gebogen und trägt an der Biegung ein angeschmolzenes kleines vertikales Röhrchen, durch welches der Stiel einer Pipette eingeführt werden kann, so dass er bis an den Boden der *U*-Röhren reicht. Während die Elektrolyse im Gange ist, sind die gebogenen Enden der beiden Röhren durch ein Stück weichen Gummischlauchs verbunden, und der ganze Apparat wird von Klammern getragen. Die Kathode bestand aus einer Platindrahtspirale. Die Anode war eine kreisrunde Silberplatte von 2 mm Dicke, die genau in das Rohr passte; sie war an einen dicken Silberdraht angenietet, der mit einem Platindraht verbunden war; dieser war seinerseits in ein Glasröhrchen eingeschmolzen, das durch einen die Öffnung des *U*-Rohres schliessenden Gummistopfen hindurchging. Die Silberanode hat über die Kadmium- und

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 69 (1901).

Zinkanode, die bis jetzt gebraucht wurden, den Vorzug, dass keine fremde Substanz in die Lösung hineingebracht wird, da sich bloss unlösliches Chlorsilber an ihrer Oberfläche bildet. Dieser Umstand ermöglicht es, die Menge der übergeführten Säure zu vergrössern.

In seinen Hauptzügen bestand jeder Überführungsversuch darin, dass man während drei Stunden durch die Salzsäurelösung von bekanntem Titer in dem soeben beschriebenen Apparat einen Strom von passender Stärke leitete, die durchgegangene Elektrizitätsmenge mittels in denselben Stromkreis eingeschalteter Silbervoltameter mass, die elektrolysierte Lösung in eine Kathoden-, eine Anoden- und drei mittlere Portionen teilte, jede derselben, mit Ausnahme der Anodenportion, zur Bestimmung der Konzentrationsänderung des Wasserstoffions mit Baryumhydroxyd titrierte und endlich alle fünf Portionen zur Bestimmung der Konzentrationsänderung des Chlorions mit Silbernitrat fällte. Aus den Analysen der Kathoden- und Anodenportionen konnten drei verschiedene Werte für die Überführungszahl ermittelt werden, während die Analyse der mittlern Portionen den Nachweis zu liefern hatte, dass kein Fehler sich durch Konvektion eingeschlichen hat. In einigen wenigen anfänglich angestellten Versuchen (in denen mit $^1/_{180}$-molaren Lösung) wurden die acidimetrischen Titrationen nicht ausgeführt.

Die Einzelheiten des Verfahrens waren wie folgt: Die Röhren wurden, bevor sie mit den Lösungen gefüllt waren, jede einzelne, die Anodenröhre zugleich mit ihrer Elektrode, gewogen. Darauf wurden sie durch ein Stück gut passenden weichen Gummischlauchs verbunden, das, um jede Gefahr einer Undichtheit zu vermeiden, mit Kupferdraht umwickelt und mit Vaselin vollständig bedeckt wurde. Die Anodenröhre wurde dann mit der Säurelösung bis zu einer Entfernung von 5 oder 6 cm von der obern Öffnung gefüllt und dicht verkorkt, wobei man die Lage der Elektrode so regulierte, dass dieselbe sich etwa 6—7 cm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche befand. Die Kathodenröhre wurde darauf mit der Lösung aufgefüllt, bis der äussere Arm bis zur Hälfte voll war, der die Elektrode tragende Stopfen dicht eingesetzt und der mittlere Teil des Apparates durch die engen vertikalen Röhrchen vollständig gefüllt, worauf die Röhrchen durch Gummistopfen verschlossen wurden. Es war notwendig, die Anodenröhren bis zu einem höhern Niveau aufzufüllen und so die Anodenportion länger zu machen, da sonst die Konzentrationsänderungen sich zu weit über die Biegung hinaus in den nach innen gelegenen Arm der Röhre erstreckten.

Mindestens eine halbe Stunde vor dem Beginn der Elektrolyse wurden die *U*-Röhren in einem grossen Thermostaten von gewünschter

Temperatur so tief eingetaucht, dass der mittlere horizontale Teil des Apparates ganz bedeckt war. Nachdem die Temperaturen sich ausgeglichen hatten, wurden die Elektroden mittels eines Stromschalters, einer Glühlampe von 16 Normalkerzen (bei 220 Volt), eines Westonschen Milliampèremeters und zweier Silbervoltameter mit den Enden einer Leitung von 110 Volt Spannung verbunden und der Strom geschlossen. Die Silbervoltameter bestanden aus Platinschalen (welche als Kathoden dienten), die mit 15⁰/₀iger Silbernitratlösung gefüllt waren, und aus horizontalen mit Filterpapier umwickelten Silberplatten, die von einem angenieteten Silberstab getragen waren, sich unmittelbar unter der Oberfläche der Flüssigkeit befanden und als Anoden funktionierten. Je eines dieser Voltameter wurde vor und hinter dem elektrolytischen Apparat eingeschaltet. Das Milliampèremeter diente nur dazu, die Stromstärke angenähert zu messen.

Die Dauer der Elektrolyse war in sämtlichen Versuchen drei Stunden. Die Stromstärke wurde genau beobachtet, und falls sie sich zu vermindern begann, wurde durch Veränderung des äussern Widerstandes dafür gesorgt, dass sie nahezu konstant blieb.

Am Ende der Elektrolyse entfernte man die Kathode, nachdem man die an ihr adhärierende Flüssigkeit abtropfen liess, und setzte einen Gummistopfen an ihre Stelle. Die Stopfen in den mittlern vertikalen Röhrchen wurden darauf entfernt und drei mittlere Portionen mittels einer mit einer Saugpumpe verbundenen Pipette langsam hinaufgesogen, wobei die Spitze der Pipette nach und nach gesenkt wurde, derart, dass sie stets unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche blieb; die entnommenen Portionen wurden in tarierte Kölbchen übergeführt und gewogen. Die erste Portion erstreckt sich bis unterhalb der Biegung im mittlern horizontalen Teil der Röhren; die beiden andern Portionen reichen in den einander zugewandten Armen der Röhren bis etwas oberhalb des Niveaus der Biegungen am Boden der Röhren. Der Apparat wurde jetzt aus dem Thermostaten herausgenommen und an der Stelle der Kautschukverbindung auseinander genommen; die Aussenseite der Röhren wurde trocken abgewischt, die Flüssigkeit, welche der Innenwandung des obern Teiles der mittlern Arme anhaftete, ebenfalls entfernt, und die Röhren einzeln gewogen.

Die Kathodenportion wurde in der Röhre selbst durch Hinzufügen der Baryumhydroxydlösung aus einem gewogenen Tropftrichter, wie in § 2 beschrieben, titriert. Die erhaltene Flüssigkeit wurde in ein Becherglas gebracht und ihr Gehalt an Chlor auf dieselbe Weise bestimmt, auf die die Lösung ursprünglich eingestellt wurde. Die Titration der

Anodenportion mit Baryumhydroxyd gab, wahrscheinlich wegen Freiwerden von etwas Sauerstoff an der Elektrode und Bildung einer entsprechenden Säuremenge, ganz auseinandergehende Resultate. In den meisten Versuchen wurde daher von der Ausführung dieser Titration abgesehen. Der Chlorgehalt der Anodenportion wurde auf folgende Weise bestimmt. Die Hauptmenge der Lösung, zugleich mit dem suspendierten Chlorsilber wurde aus der *U*-Röhre in ein Becherglas gebracht und die Röhre mit Ammoniak ausgespült, bis der ganze Niederschlag sich löste. Die Elektrode, die mit einer Kruste von Silberchlorid bedeckt ist, wurde eine Stunde lang mit konzentriertem Ammoniak unter häufigem Reiben der Oberfläche behandelt, die Lösung zur Hauptlösung abdekantiert, und die Elektrode samt dem lose verteilten Silber mit Salpetersäure so lange erwärmt, bis die Oberflächenschicht von der Elektrode abgelöst wurde. Auch diese Lösung wurde samt etwa zurückgebliebenem Chlorsilber zur Hauptlösung, die inzwischen zur Entfernung von Silberpartikelchen filtriert worden ist, hinzugegeben. Die Lösung wurde nunmehr mit Salpetersäure sauer gemacht, mit einem Überschuss an Silbernitrat versetzt, der Niederschlag gesammelt und gewogen, wie schon oben beschrieben.

Das Filtrat vom Chlorsilberniederschlag wurde mit schwefliger Säure behandelt und über Nacht an einem warmen Orte stehen gelassen; dies geschah, um auf freies Chlor, resp. Sauerstoffsäuren des Chlors zu prüfen. Bei den letzten endgültigen Bestimmungen erschien nur in einem einzigen Falle ein Niederschlag; er wurde abfiltriert, gewaschen, gewogen und zur Hauptmenge des gefällten Chlorsilbers hinzugefügt. In einigen der ersten Vorversuche wurde jedoch gefunden, dass die Anodenwerte ganz abnorm niedrig ausfielen, und dass das Filtrat von Chlorsilber nach zehn- bis zwölfstündigem Stehen mit schwefliger Säure einen bedeutenden Niederschlag gab. Diese Schwierigkeit wurde durch Verringerung der Stromdichte ganz überwunden. Wir fanden, dass kein freies Chlor erzeugt wurde, sobald der Strom weniger als 45 Milliampère pro qcm betrug.

Oft beobachtete man, nachdem die Elektrolyse ungefähr eine Stunde lang fortgesetzt worden war, ein schnelles Sinken der Stromstärke als Folge eines Ansteigens des Widerstandes an der Anode oder in der Nähe derselben. Dies wurde durch zwei Ursachen bewirkt: dadurch, dass die Anode mit einer dicken Schicht von Silberchlorid belegt wurde, oder denn dadurch, dass die Lösung in der unmittelbaren Nähe der Anode fast ganz erschöpft wurde; der erste Einfluss wurde durch Verringerung der Stromstärke bedeutend abgeschwächt, den zweiten ver-

minderten wir dadurch, dass wir die Anode 6—8 cm unterhalb der Flüssigkeitsoberfläche anbrachten; die geschwächte Lösung stieg hinauf, bewirkte ein langsames Umrühren in der Nachbarschaft der Elektrode, wodurch die Menge des für die Elektrolyse verfügbaren Elektrolyten vergrössert wurde. Unter diesen Bedingungen konnte die Stromstärke während der drei Stunden, welche ein Experiment in Anspruch nahm, praktisch konstant gehalten werden.

In jedem Versuch bildete das Silberchlorid um die Anode herum eine Wolke, die sich langsam nach unten hin in der Röhre bis an die Biegung ausbreitete, und am obern Niveau der Biegung grenzte sie sich durch eine scharfe Linie von der Flüssigkeit ab. Die Entstehung und das Erhaltenbleiben dieser scharfen Linie beweist vollständig, dass keine Strömung in den Röhren Platz griff.

4. Die experimentellen Daten und Ergebnisse.

Die ersten Versuche wurden mit einer ungefähr $^1/_{20}$-norm. Salzsäure angestellt; meistens aber arbeiteten wir mit einer dreimal verdünntern Säure, und ohne etwas an experimenteller Genauigkeit einzubüssen, konnten wir die Verdünnung nicht weiter steigern. Doch haben wir auch, um den Einfluss der Verdünnung innerhalb weiterer Grenzen zu untersuchen, eine Reihe von Versuchen mit etwa $^1/_{180}$-norm. Säure ausgeführt. In der folgenden Tabelle sind die genauen Werte der Konzentrationen der verschiedenen gebrauchten Lösungen, ausgedrückt in mg Chlorsilber pro g Lösung, zusammengestellt. Jeder Wert ist das Mittel einer Reihe von Analysen, und seine wahrscheinliche Genauigkeit wird durch die Zahl der zugehörigen Analysen und die mittlere Abweichung (M. A.) angegeben[1]).

Nummer der Lösung	Ausgeführte Analysen	Konzentration	M. A. des Resultates
1	3	7·3651	0·0001
2	3	7·7091	0·0007
3	3	6·7519	0·0013
4	3	7·3924	0·0017
5	3	2·4813	0·0011
6	3	2·4537	0·0007
7	4	2·5268	0·0008
8	5	2·4718	0·0003
9	4	2·4789	0·0001
10	10	0·7870	0·0006
11	3	0·7815	0·0001
12	6	0·8240	0·0003

[1]) Diese ist die mittlere Abweichung (m. a.) der einzelnen Werte vom Mittelwert, dividiert durch die Quadratwurzel aus der Anzahl der Werte, und ist 1·18mal grösser als der wahrscheinliche Fehler.

Drei verschiedene Baryumhydroxydlösungen kamen zur Verwendung. Die erste von ihnen war ungefähr $^1/_6$-norm. und wurde mittels der Säurelösung, Nr. 7, und einer andern bei den Endversuchen nicht zur Anwendung gelangten Salzsäure, titriert; ihre Konzentration fand sich auf beiden Wegen äquivalent zu 24·203, resp. 24·191 mg *AgCl* pro g Lösung, und die Abweichung der beiden Zahlen beträgt nur 0·05%. Die zweite Baryumhydroxydlösung, angenähert $^1/_{12}$-norm., wurde mittels der Säurelösungen Nr. 8 und 9 titriert, und ihre Konzentration entsprach 12·612 und 12·600 mg *AgCl* pro g Lösung (Abweichung gleich 0·1%). Jede der Baryumhydroxydlösungen wurde bei der Titration der elektrolytischen Produkte derjenigen Säurelösungen verwendet, gegen die sie eingestellt wurde. Die Versuchszahlen und die berechneten Überführungswerte sind in den nachstehenden Tabellen wiedergegeben. Die erste Kolonne giebt die Nummer des Versuches an; die zweite, die Nummer der gebrauchten Säurelösung, die dritte, die der Analyse unterworfene Portion, wobei jede Portion durch einen besondern Buchstaben repräsentiert ist; *K* bedeutet die Kathodenlösung, M_K die an diese grenzende mittlere Portion, *M* die nächst folgende Portion, M_A die auf die Anodenportion folgende, endlich *A* die Anodenportion selbst. Die vierte Kolonne giebt das Gewicht in Grammen der analysierten Portionen. Die fünfte Kolonne, die im Falle der ersten vierzehn und der letzten zehn Versuche weggelassen ist, enthält die Anzahl g der Baryumhydroxydlösung, die zur Neutralisierung der Portionen nach der Elektrolyse erforderlich waren. Die sechste enthält den anfänglichen Gehalt in mg *AgCl*, berechnet aus dem Gewicht der Portion und ihrem Titer; die siebente den nach der Elektrolyse gefundenen Gehalt, bestimmt durch direktes Wägen des Silberchlorids, und ausserdem, die ersten vierzehn und die letzten zehn Versuche ausgenommen, dieselbe Grösse berechnet aus dem Baryumhydroxydverbrauch; die achte die totale Gehaltsänderung, welche auch die Änderungen in den an die Kathode und Anode angrenzenden mittlern Portionen einschliesst, falls diese 0·2 oder 0·3 mg übertreffen; die neunte die in den Voltametern abgeschiedenen Silbermengen in Milligrammen; und die zehnte die berechneten Überführungszahlen multipliziert mit 1000[1]).

[1]) Der Weg, auf dem diese Zahlen berechnet wurden, möge mit Zuhilfenahme der im zweiten Versuch erhaltenen Daten veranschaulicht werden. Die der Analyse unterworfene Kathodenportion wog 452·76 g, und es wurde gefunden, dass sie 3158·8 mg *AgCl* enthielt. Zur Ermittlung des ursprünglichen Gehaltes wird das Gewicht der Portion mit der ursprünglichen Konzentration der Lösung (7·3651 mg) multipliziert, wodurch die Zahl 3334·6 erhalten wird. Die Konzentrationsabnahme an der Ka-

1. Nummer des Versuchs	2. Nummer der Lösung	3. Portion	4. Gewicht der Portion	5. BaO_2H_2-Lösung gebraucht	6. Ursprünglicher Gehalt	7. Endgehalt	8. Änderung des Gehalts	9. Totale Änderung desselben	10. Silbervoltameter	11. Überführungszahlen
				$^1/_{20}$-molare HCl bei 20°.						
1.	1.	K	454·42		3346·9	3177·1	— 169·8	— 169·8		164·9
		M_K	142·03		1046·1	1046·2	+ 0·1			
		M	191·04		1407·0	1407·2	+ 0·2		775·8	
		M_A	125·84		926·9	924·7	— 2·2			
		A	460·88		3394·5	3566·2	+ 171·7	+ 169·5		164·2
2.	1.	K	452·76		3334·6	3158·8	— 175·8	— 176·8		165·6
		M_K	147·35		1085·3	1084·3	— 1·0			
		M	177·29		1305·2	1304·9	— 0·3		803·3	
		M_A	137·06		1009·5	1006·3	— 3·2			
		A	468·79		3452·8	3631·2	+ 178·4	+ 175·2		164·2
3.	1.	K	450·38		3317·0	3150·8	— 166·2	— 166·7		165·9
		M_K	140·93		1038·0	1037·5	— 0·5			
		M	182·69		1345·5	1345·3	— 0·2		756·6	
		M_A	138·10		1017·1	1015·5	— 1·6			
		A	474·20		3492·5	3662·9	+ 170·4	+ 168·8		167·9
4.	1.	K	446·61		3289·4	3110·4	— 179·0	— 179·5		166·3
		M_K	145·20		1069·4	1068·9	— 0·5			
		M	181·60		1337·5	1337·8	+ 0·3		812·6	
		M_A	121·14		892·2	891·2	— 1·0		813·6	
		A	474·65		3496·0	3677·0	+ 181·0	+ 180·0		166·6
5.	2.	K	445·78		3436·5	3258·6	— 177·9	— 178·6		164·2
		M_K	149·21		1150·3	1149·6	— 0·7			
		M	177·17		1365·8	1365·0	— 1·8		819·6	
		M_A	136·20		1050·0	1044·3	— 5·7		817·4	
		A	462·44		3565·0	3750·0	+ 185·0	+ 179·3		164·9
6.	3.	K	465·79		3144·2	2987·6	— 156·6	— 157·8		164·9
		M_K	131·02		884·4	883·2	— 1·2			
		M	153·42		1035·6	1035·3	— 0·3		718·6	
		M_A	141·65		956·1	950·8	— 5·3		718·6	
		A	479·02		3233·5	3395·5	+ 162·0	+ 156·7		164·2
7.	4.	K	472·52		3493·0	3333·0	— 160·0	— 160·0		165·3
		M_K	125·31		926·3	926·4	+ 0·1			
		M	192·57		1423·4	1422·5	— 0·9		729·1	
		M_A	125·44		927·3	921·2	— 6·1		728·0	
		A	469·99		3473·3	3640·2	+ 166·9	+ 160·8		166·1
8.	4.	K	470·45		3477·8	3314·0	— 163·8	— 163·8		166·8
		M_K	136·10		1006·0	1005·9	— 0·1			
		M	183·20		1354·1	1353·7	— 0·4		739·0	

thode beträgt daher **175·8** mg. **Addiert** man dazu die Abnahme in der anstossenden mittlern Portion (**1·0** mg) und dividiert erstens durch das Äquivalentgewicht des Silberchlorids (**143·38**) und zweitens durch die Zahl der im Voltameter abgeschiedenen Silberäquivalente (**803·3**) : (**107·93**), so erhält man die Überführungszahl zu 0·1656.

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nummer des Versuchs	Nummer der Lösung	Portion	Gewicht der Portion	BaO_2H_2-Lösung gebraucht	Ursprünglicher Gehalt	Endgehalt	Änderung des Gehalts	Totale Änderung desselben	Silbervoltameter	Überführungszahlen
		M_A	132·97		983·0	978·8	— 4·2		739·2	
		A	457·91		3385·0	3551·3	— 167·3	+ 163·1		166·1
9.	4.	K	425·61		3146·2	2999·3	— 146·9	— 146·9		168·7
		M_K	142·24		1051·5	1051·5	± 0·0		656·1	
		M	168·96		1249·0	1248·5	— 0·5		655·8	
		M_A	136·19		1006·8	1002·2	— 4·6			
		A	444·08		3282·8	3431·5	+ 148·7	+ 144·1		165·4
					1/60-molare HCl bei 20°.					
10.	5.	K	355·76		882·7	811·8	— 70·9	— 70·9		167·3
		M_K	96·06		238·3	238·3	± 0·0		318·7	
		M	138·42		334·4	334·0	— 0·4		319·1	
		M_A	128·67		319·1	318·0	— 1·4			
		A	455·08		1129·2	1201·1	+ 71·9	+ 70·5		166·2
11.	5.	K	363·86		902·8	837·8	— 65·0	— 65·0		169·0
		M_K	96·28		238·8	238·7	— 0·1		289·2	
		M	172·85		428·9	427·6	— 1·3		289·3	
		M_A	113·91		282·6	282·0	— 0·6			
		A	462·17		1146·7	1211·1	+ 65·6	+ 65·0		169·0
12.	6.	K	470·13		1154·0	1105·8	— 48·2	— 48·2		165·3
		M_K	139·06		341·3	341·6	+ 0·3		219·6	
		M	198·19		486·5	486·6	+ 0·1		219·5	
		M_A	150·33		369·0	367·9	— 1·1			
		A	441·61		1084·0	1034·3	+ 49·7	+ 48·6		166·7
13.	6.	K	361·54		887·5	839·6	— 47·9	— 47·9		164·1
		M_K	94·13		231·0	231·3	+ 0·3		219·5	
		M	147·26		361·5	361·6	+ 0·1		219·6	
		M_A	187·43		460·2	460·3	+ 0·1			
		A	420·39		1031·8	1080·7	+ 48·9	+ 48·9		167·9
14.	6.	K	483·59		1186·7	1123·1	— 63·6	— 63·6		166·3
		M_K	143·17		351·4	351·3	+ 0·1		287·4	
		M	216·48		531·3	531·2	— 0·1		287·7	
		M_A	106·86		262·3	261·1	— 1·2			
		A	466·11		1143·8	1209·3	+ 65·5	+ 64·3		168·2
15.	7.	K	332·94		841·2	764·5	— 76·7	— 76·7		166·9
				31·59		764·3	— 76·9	— 77·4		168·3
		M_K	201·41		509·0	509·1	+ 0·1			
				21·02		508·5	— 0·5		346·1	
		M	193·79		489·7	489·7	± 0·0		345·9	
				20·23		489·5	— 0·2			
		M_A	179·29		453·1	452·3	— 0·8			
				18·68		452·1	— 1·0			
		A	372·48		941·2	1015·3	+ 74·1	+ 73·3		159·3
16.	7.	K	341·83		863·8	787·0	— 76·8	— 76·6		166·4
				32·52		786·6	— 77·2	— 77·0		167·2

1. Nummer des Versuchs	2. Nummer der Lösung	3. Portion	4. Gewicht der Portion	5. BaO_2H_2-Lösung gebraucht	6. Ursprünglicher Gehalt	7. Endgehalt	8. Änderung des Gehalts	9. Totale Änderung desselben	10. Silber-voltameter	11. Überführungszahlen
		M_K	196·70		497·0	497·2	+ 0·2			
				20·55		497·2	+ 0·2		346·5	
		M	172·22		435·2	434·2	— 1·0		346·7	
				17·95		434·5	— 0·7			
		M_A	190·13		480·4	478·9	— 1·5			
				19·76		478·0	— 2·4			
		A	374·58		946·5	1024·0	+ 77·5	+ 76·0		165·4
17.	8.	K	332·90		822·8	744·6	— 78·2	— 77·7		167·3
				59·05		744·8	— 78·0	— 78·3		168·5
		M_K	197·43		488·0	488·5	+ 0·5			
				38·67		487·7	— 0·3		349·7	
		M	193·65		478·6	478·0	— 0·6		349·5	
				37·91		478·1	— 0·5			
		M_A	174·96		432·4	430·6	— 1·8			
				34·10		430·0	— 2·4			
		A	360·70		891·6	970·8	+ 79·2	+ 77·4		166·7
18.	8.	K	323·45		799·4	730·2	— 69·2	— 69·2		166·7
				57·90		730·2	— 69·2	— 69·5		167·4
		M_K	193·69		478·7	478·8	+ 0·1			
				37·94		478·4	— 0·3		312·4	
		M	182·17		450·3	450·1	— 0·2		312·2	
				35·71		450·4	+ 0·1			
		M_A	179·51		443·7	442·1	— 1·6			
				35·03		441·7	— 2·0			
		A	390·81		965·9	1037·0	+ 71·1	+ 69·5		167·4
19.	9.	K	313·08		776·2	701·5	— 74·7	— 74·7		166·8
				55·66		701·2	— 75·0	— 75·0		167·5
		M_K	185·94		460·9	461·0	+ 0·1			
				36·60		461·0	+ 0·1		337·2	
		M	206·43		511·8	511·8	± 0·0		337·1	
				40·61		511·7	— 0·1			
		M_A	181·86		450·9	449·4	— 1·5			
				35·69		449·6	— 1·3			
		A	415·00		1028·8	1104·0	+ 75·2	+ 74·7		166·8
20.	9.	K	315·55		782·3	704·9	— 77·4	— 77·2		168·2
				55·97		705·1	— 77·2	— 77·2		168·2
		M_K	188·97		468·5	468·7	+ 0·2			
				36·42		468·6	+ 0·1		346·0	
		M	202·38		501·7	501·6	— 0·1		345·9	
				39·81		501·6	— 0·1			
		M_A	185·19		459·1	459·1	± 0·0			
				36·42		459·2	+ 0·1			
		A	410·17		1016·9	1093·8	+ 76·9	+ 76·9		167·3

$^1/_{60}$-molare HCl bei 10°.

21	8	K	309·08		764·0	693·9	— 70·1	— 69·8		158·3
						—	—			—
		M_K	197·73		488·7	489·0	+ 0·3			

1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.	10.	11.
Nummer des Versuchs	Nummer der Lösung	Portion	Gewicht der Portion	BaO_2H_2-Lösung gebraucht	Ursprünglicher Gehalt	Endgehalt	Änderung des Gehalts	Totale Änderung desselben	Silbervoltameter	Überführungszahlen
		M_K		38·76		488·8	+ 0·1		331·9	
		M	184·62		456·3	456·1	— 0·2		331·8	
				36·17		456·2	— 0·1			
		M_A	191·34		473·0	473·4	+ 0·4			
				37·50		473·4	± 0·0			
		A	409·12		1011·3	1080·2	+ 68·9	+ 69·3		157·1
22.	8.	K	333·89		825·3	755·9	— 69·4	— 69·4		158·9
				59·98		756·5	— 68·8	— 68·9		157·8
		M_K	193·83		479·1	479·1	± 0·0			
				37·98		479·0	— 0·1		328·8	
		M	150·23		371·3	371·3	± 0·0		328·6	
				29·44		371·3	± 0·0			
		M_A	196·16		484·9	484·9	± 0·0			
				38·44		484·9	± 0·0			
		A	426·77		1054·9	1124·4	+ 69·5	+ 69·5		159·1
23.	8.	K	321·79		795·3	726·8	— 68·5	— 68·5		158·8
				57·66		727·2	— 68·1	— 68·4		158·6
		M_K	195·70		483·7	483·8	+ 0·1			
				38·42		483·4	— 0·3		324·7	
		M	167·45		413·9	413·8	— 0·1		324·7	
				32·82		413·8	— 0·1			
		M_A	194·57		480·9	480·8	— 0·1			
				38·11		480·6	+ 0·3			
		A	406·20		1004·2	1073·0	+ 68·8	+ 68·8		159·4
24.	9.	K	305·05		756·2	689·6	— 66·6	— 66·6		159·2
				54·74		689·6	— 66·6	— 66·6		159·2
		M_K	184·30		456·9	456·8	— 0·1			
				36·25		456·8	— 0·1		315·1	
		M	194·00		480·9	480·6	— 0·3		315·0	
				38·16		480·8	— 0·1			
		M_A	176·45		437·4	437·1	— 0·3			
				34·70		437·1	— 0·3			
		A	405·62		1005·6	1072·0	+ 66·4	+ 66·1		158·0
25.	9.	K	307·11		761·4	693·6	— 67·8	— 67·8		157·4
				55·04		693·3	— 68·1	— 68·1		158·0
		M_K	192·27		476·6	476·5	— 0·1			
				37·83		476·6	± 0·0		324·4	
		M	199·80		495·3	495·4	+ 0·1		324·2	
				39·31		495·2	— 0·1			
		M_A	186·63		462·7	462·7	± 0·0			
				36·71		462·6	— 0·1			
		A	407·20		1009·5	1073·0	+ 63·5	+ 63·5		147·4
26.	9.	K	311·78		773·0	707·7	— 65·3	— 65·3		159·6
				56·26		708·7	— 64·3	— 64·3		157·1
		M_K	187·16		464·0	464·1	+ 0·1			
				36·84		464·1	+ 0·1		307·9	
		M	192·71		477·7	477·8	+ 0·1		308·0	
				37·93		477·8	+ 0·1			
		M_A	196·10		486·1	486·0	— 0·1			
				38·58		486·0	— 0·1			
		A	410·84		1018·5	1083·5	+ 65·0	+ 65·0		158·9

$^1/_{60}$-molare HCl bei 30°.

1. Nummer des Versuchs	2. Nummer der Lösung	3. Portion	4. Gewicht der Portion	5. BaO_2H_2-Lösung gebraucht	6. Ursprünglicher Gehalt	7. Endgehalt	8. Änderung des Gehalts	9. Totale Änderung desselben	10. Silbervoltameter	11. Überführungszahlen
27.	7.	K	321·75		813·2	730·3	− 82·9	− 84·4		176·1
				30·18		729·9	− 83·3	− 84·8		176·8
		M_K	186·21		470·6	469·1	− 1·5			
				19·39		469·1	− 1·5		361·3	
		M	152·06		384·2	384·1	− 0·1		361·4	
				15·84		383·3	− 0·9			
		M_A	206·28		521·2	518·6	− 2·6			
				21·41		518·1	− 3·1			
		A	384·70		972·1	1059·8	+ 87·7	+ 85·1		177·4
28.	7.	K	308·08		778·5	701·0	− 77·5	− 78·7		177·6
				28·99		701·3	− 77·2	− 78·4		176·9
		M_K	198·08		500·5	499·3	− 1·2			
				20·64		499·3	− 1·2		333·4	
		M	178·00		449·7	449·4	− 0·3		333·6	
				18·58		449·5	− 0·2			
		M_A	195·76		494·7	492·7	− 2·0			
				20·38		493·0	− 1·7			
		A	388·75		982·3	1063·1	+ 80·8	+ 78·8		177·9
29.	7.	K	314·65		795·1	741·1	− 54·0	− 54·1		177·3
				30·64		741·1	− 54·0	− 54·0		177·0
		M_K	200·42		506·4	506·3	− 0·1			
				20·94		506·4	± 0·0		229·5	
		M	166·17		420·0	420·1	+ 0·1		229·8	
				17·36		420·0	± 0·0			
		M_A	214·62		542·4	542·2	− 0·2			
				22·42		541·9	− 0·5			
		A	369·04		932·5	987·0	+ 54·5	+ 54·3		177·9
30.	7.	K	313·30		791·7	709·6	− 82·1	− 83·5		177·5
				29·34		709·7	− 82·0	− 83·4		177·5
		M_K	193·66		489·3	487·9	− 1·4			
				20·17		487·9	− 1·4		354·0	
		M	163·43		413·0	412·9	− 0·1		354·1	
				17·03		412·3	− 0·7			
		M_A	185·48		468·7	467·4	− 1·3			
				19·31		467·0	− 1·7			
		A	397·80		1005·3	1090·3	+ 85·0	+ 83·7		177·9
31.	7.	K	325·45		822·4	753·0	− 69·4	− 67·6		165·9
				31·08		751·7	− 70·7	− 72·2		177·2
		M_K	197·36		498·8	499·6	+ 0·8			
				20·56		497·3	− 1·5		306·5	
		M	200·17		505·8	505·8	± 0·0		306·8	
				20·90		505·3	− 0·5			
		M_A	188·13		475·4	474·0	− 1·4			
				19·60		473·7	− 1·7			
		A	367·01		927·4	1001·3	+ 73·9	+ 72·5		177·9
32.	7.	K	336·86		851·3	764·7	− 86·6	− 87·8		177·3
				31·61		764·7	− 86·6	− 87·6		176·9

1. Nummer des Versuchs	2. Nummer der Lösung	3. Portion	4. Gewicht der Portion	5. BaO_2H_2-Lösung gebraucht	6. Ursprünglicher Gehalt	7. Endgehalt	8. Änderung des Gehalts	9. Totale Änderung desselben	10. Silbervoltameter	11. Überführungszahlen.
		M_K	190·35		481·0	479·8	— 1·2			
				19·84		480·0	— 1·0		372·7	
		M	196·66		496·9	496·6	— 0·3		372·8	
				20·54		496·2	— 0·7			
		M_A	181·63		459·0	458·5	— 0·5			
				18·90		457·3	— 1·7			
		A	364·89		922·0	1009·8	+ 87·8	+ 87·3		176·3
$^1/_{180}$-molare HCl bei 20°.										
33.	10.	K	346·42		272·6	235·7	— 48·9	— 48·9	217·2	169·4
		M_K	210·26		165·4	165·2	— 0·2		217·4	
		M	177·44		139·6	138·1	— 1·5		217·1	
34.	11.	K	343·00		268·1	230·7	— 37·4	— 37·4	168·4	166·9
		M_K	142·68		111·5	111·7	+ 0·2		168·7	
		M	163·00		127·4	127·1	— 0·3		168·7	
35.	11.	K	340·56		266·2	229·3	— 36·9	— 36·9	167·1	166·3
		M_K	160·37		125·3	125·5	+ 0·2		167·2	
		M	168·81		131·9	130·8	— 1·1		167·4	
36.	11.	K	356·44		278·6	237·5	— 41·1	— 41·1	186·1	166·4
		M_K	160·64		125·5	125·5	± 0·0		186·0	
		M	183·78		143·6	140·9	— 2·7		185·8	
37.	11.	K	349·28		273·0	234·8	— 38·2	— 38·2	172·0	167·2
		M_K	160·89		125·7	125·5	— 0·2		171·8	
		M	187·42		146·5	142·5	— 4·0		172·1	
		A	487·95		381·4	424·1	+ 42·7	+ 38·7		169·3
38.	12.	K	319·12		263·0	221·8	— 41·2	— 41·2	185·0	167·7
		M_K	162·63		134·0	133·7	— 0·3		185·0	
		M	177·87		146·6	142·2	— 4·4		185·1	
		A	451·47		372·0	417·4	+ 45·4	+ 41·0		166·8
39.	12.	K	323·36		266·5	232·4	— 34·1	— 34·1	155·8	164·6
		M_K	136·82		112·7	112·6	— 0·1		156·0	
		M	169·80		139·9	138·3	— 1·6		156·0	
		A	451·46		372·0	410·9	+ 38·9	+ 37·3		180·0
40.	12.	K	305·85		252·0	210·1	— 41·9	— 41·9	188·0	167·7
		M_K	156·41		128·9	128·6	— 0·3		188·3	
		M	181·01		149·2	143·3	— 5·9		188·1	
		A	431·19		355·3	403·3	+ 48·0	+ 42·1		168·5
41.	12.	K	306·64		252·7	216·9	— 35·8	— 35·8	167·9	160·5
		M_K	156·91		129·3	129·5	+ 0·2		168·0	
		M	177·42		146·2	143·4	— 2·8		167·9	
		A	445·75		367·3	407·1	+ 39·8	+ 37·0		165·9
42.	12.	K	309·99		255·4	219·2	— 36·2	— 36·2	163·4	166·4
		M_K	162·39		133·8	133·6	— 0·2		163·9	
		M	172·73		142·3	139·3	— 3·0		163·8	
		A	453·88		374·0	414·2	+ 40·2	+ 37·2		170·9

5. Zusammenstellung der Überführungszahlen.

Die folgenden Tabellen enthalten eine vollständige Zusammenstellung der aus den vorigen Versuchen abgeleiteten Überführungszahlen.

Versuchs-Nr.	Anode	Kathode	Kathode von BaO_2H_2
$^1/_{20}$-molare HCl bei 20°.			
1	164·2	164·9	
2	164·2	165·6	
3	167·9	165·9	
4	166·6	166·3	
5	164·9	164·2	
6	164·2	164·9	
7	166·1	165·3	
8	166·1	166·8	
9	165·4	168·7	
Mittel	165·51	165·84	
m. a.	1·03	0·96	
M. A.	0·34	0·32	
Endgültiger Mittelwert 165·69			
M. A. 0·24			
$^1/_{60}$-molare HCl bei 20°.			
10	166·2	167·3	
11	169·0	169·0	
12	166·7	165·3	
13	167·9	164·1*	
14	168·2	166·3	
15	159·3*	166·9	168·3
16	165·4	166·4	167·2
17	166·7	167·3	168·5
18	167·4	166·7	167·4
19	166·8	166·8	167·5
20	167·3	168·2	168·2
Mittel	167·16	167·02	167·85
m. a.	0·80	0·74	0·48
M. A.	0·25	0·23	0·19
Endgültiger Mittelwert 167·43			
M. A. 0·25			
$^1/_{60}$-molare HCl bei 10°.			
21	157·1*	158·3	
22	159·1	158·9	157·8
23	159·4	158·8	158·6
24	158·0	159·2	159·2

Versuchs-Nr.	Anode	Kathode	Kathode von BaO_2H_2
25	147·4*	157·4	158·0
26	158·9	159·6	157·1
Mittel	158·85	158·70	158·14
m. a.	0·42	0·57	0·61
M. A.	0·21	0·23	0·27
Endgültiger Mittelwert 158·62			
M. A. 0·15			
$^1/_{60}$-molare HCl bei 30°.			
27	177·4	176·1*	176·8
28	177·9	177·6	176·9
29	177·9	177·3	177·0
30	177·9	177·5	177·3
31	177·9	165·9*	177·2
32	176·3*	177·3	176·9
Mittel	177·80	177·42	177·01
m. a.	0·16	0·12	0·15
M. A.	0·08	0·06	0·06
Endgültiger Mittelwert 177·34			
M. A. 0·16			
$^1/_{180}$-molare HCl bei 20°.			
33	—	169·4	
34	—	166·9	
35	—	166·3	
36	—	166·4	
37	169·3	167·2	
38	166·8	167·7	
39	180·0*	164·6	
40	168·5	167·7	
41	165·9	160·5*	
42	170·9	166·4	
Mittel	168·3	167·0	
m. a.	1·5	0·9	
M. A.	0·7	0·3	
Endgültiger Mittelwert 167·1			
M. A. 0·3			

Bei der Berechnung der Mittel aus den durch die verschiedenen Methoden erhaltenen Werten wurden die in der Tabelle mit einem Stern bezeichneten Werte nicht berücksichtigt. Diese Werte weichen von dem ohne sie berechneten Mittelwert um mehr als das Vierfache der mittlern Abweichung der übrigen Werte vom Mittel ab. Diese mittlere Abweichung ist in den Tabellen durch m. a. repräsentiert. Durch

Division mit der Quadratwurzel aus der Zahl der Beobachtungen erhält man die „mittlere Abweichung des Mittelwertes", welche unter M. A. gegeben ist. Die „endgültigen Mittelwerte" wurden erhalten durch Kombination der einzelnen Mittelwerte, wobei jedem derselben ein Gewicht zugeschrieben wurde, welches dem Quadrate seiner M. A. umgekehrt proportional war.

6. Die wahrscheinliche Genauigkeit der Resultate.

Der wahrscheinliche Genauigkeitsgrad der Resultate mit Bezugnahme auf zufällige, sowohl wie systematische Fehlerquellen sei zuerst in Betracht gezogen. (Dabei seien vorläufig die weniger genauen Versuche mit der verdünntesten, $^1/_{180}$-molaren Lösung ausser Acht gelassen.) In diesem Zusammenhang sei zuerst hervorgehoben, dass sämtliche Bestimmungen mitgeteilt wurden, die, nachdem die Methode vervollkommnet worden war, zu einem Ende gebracht wurden.

Die Genauigkeit der Resultate könnte durch vier verschiedene Umstände beeinflusst werden: durch Verunreinigungen in der elektrolysierten Säurelösung, durch Ungenauigkeit der Temperaturmessung, resp. Veränderlichkeit der Temperatur, durch Fehler in den Voltameterbestimmungen und endlich durch Fehler bei der Elektrolyse oder Analyse der Lösungen.

Die Reinheit der gebrauchten Säureproben wird vielleicht genügend durch die Darstellungsmethoden derselben bewiesen; die des Wassers durch seine geringe Leitfähigkeit. Dass die Säurelösungen keine Verunreinigungen enthielten, welche das Resultat hätten beeinflussen können, wird ausserdem durch folgende Umstände bewiesen: die von uns mit drei Säuren von verschiedener Provenienz erhaltenen Überführungszahlen stimmen gut überein[1]; der Wert der elektrischen Leitfähigkeit (im Falle der Lösung 9) stimmt mit dem von andern Forschern gefundenen (siehe unten); aus den $H^{\cdot}$-Konzentrationen berechnen sich in unsern Versuchen dieselben Überführungszahlen wie aus den Cl'-Konzentrationen; dieser letztere Umstand zeigt insbesondere, dass keine andern Ionen an der Überführung teilnahmen.

Die Temperaturen wurden mittels eines Thermometers gemessen, das durch Vergleich mit dem Normalthermometer der physikalischen Abteilung dieses Instituts korrigiert wurde. Die Temperatur war während der Versuche innerhalb 0·02° konstant gehalten, was, in Anbetracht

[1] Bei den Versuchen 1—5 wurden aus chemisch reiner Handelssäure dargestellte Lösungen verwendet, bei 12—32 aus Chlornatrium erzeugte Säuren, bei 6—11 Lösungen hergestellt durch Absorption des aus Handelssäure entwickelten HCl-Gases.

der Tatsache, dass der Temperaturkoeffizient der Überführungszahl nur 0·6% pro Grad beträgt, vollständig genügend ist.

Die Voltametermessungen wurden in Übereinstimmung mit den gesetzlichen Bestimmungen ausgeführt und in fast allen Versuchen dadurch kontrolliert, dass in dem Stromkreis zwei Voltameter eingeschaltet wurden, einer vor, der andere hinter dem Elektrolysierapparat. Dadurch konnte jeder Fehler, der einem etwaigen Elektrizitätsverlust entstammen würde, vermieden werden. Die beiden Werte stimmen in allen Fällen bis auf 0·1% überein[1]).

Zur Beurteilung der bei der Elektrolyse und Analyse der Lösungen möglichen Fehler lässt sich den Resultaten selbst ein Kriterium auf vier verschiedenen Wegen entnehmen; es lassen sich nämlich dazu verwerten: erstens, die Konzentrationsänderungen der mittlern Portionen; zweitens, der Übereinstimmungsgrad der in verschiedenen Versuchen auf ähnliche Weise bestimmten Überführungszahlen; drittens, der Grad der Übereinstimmung der aus den Konzentrationsänderungen an den beiden Elektroden berechneten Überführungszahlen; und viertens, der Übereinstimmungsgrad der Zahlen, die sich aus den Konzentrationsänderungen der beiden verschiedenen Ionen berechnen. Diese vier verschiedenen Kriteria seien nun in der genannten Reihenfolge etwas näher betrachtet.

1. Die Konzentrationsänderung in der gerade in der Mitte gelegenen Portion betrug nur in einigen wenigen Fällen mehr als 0·05% und war daher kleiner als die Analysenfehler; die Veränderungen in den beiden mittlern Portionen, welche an die Elektrodenportionen angrenzen, waren ebenfalls sehr gering. Beide Umstände beweisen, dass die Änderungen an den Elektroden durch reine Überführung bewirkt wurden und von Konzentrationsströmungen vollkommen unbeeinflusst geblieben sind. Dass auf der Anodenseite keine Konvektion stattfand, wurde auch, wie schon oben erwähnt, durch die scharfe Linie, welche das fein suspendierte Chlorsilber in der Röhrenbiegung bildete, bewiesen. Durch Beteiligung an der Überführung von während der Elektrolyse erzeugten fremden Ionen konnte natürlich gleichfalls kein Fehler entstehen, da die Bildung solcher Ionen durch das Material der Elektroden ausgeschlossen war.

2. Die prozentualen mittlern Abweichungen (100 m. a./Mittel) der

[1]) Wir betrachteten es als überflüssig, die von Richards, Collins und Heimrod (Diese Zeitschr. **32**, 231. 1900) nachgewiesene Abweichung der Resultate des gesetzlichen Voltameters von den Forderungen des Faradayschen Gesetzes bei der Korrektion unserer Zahlen zu berücksichtigen, da diese Abweichung weniger als 0·1% ausmacht.

Einzelwerte vom Mittelwerte sind für die auf gravimetrischem Wege ermittelten Kathoden- und Anodenwerte in jeder der vier Versuchsreihen nahezu identisch; sie betragen 0·59, 0·44, 0·13, 0·09 für die $^1/_{20}$-molare HCl-Lösung bei 20°, resp. für die $^1/_{60}$-molare bei 20°, 10° und 30°. Die entsprechenden prozentualen „mittlern Abweichungen des Mittels" (100 M.A./Mittel) sind beziehungsweise 0·19, 0·14, 0·14 und 0·04. Diese letztern Werte können, insofern als es sich um den Einfluss zufälliger Fehlerquellen handelt, als Mass der Genauigkeit der einzelnen Mittelwerte angesehen werden.

3. Der Tabelle, in der die Überführungszahlen zusammengestellt sind, entnimmt man, dass die aus den Analysen der Anodenportionen berechneten Mittelwerte in keiner der vier Versuchsreihen mehr als um $^1/_4$% von den aus den Analysen der Kathodenportionen berechneten Mitteln abweichen. Ausserdem sind die mittlern Abweichungen dieser Mittelwerte nahezu identisch, wodurch bewiesen wird, dass die kompliziertere Analysenmethode bei der Anodenportion keinen Fehler mit sich führte. Diese Übereinstimmung schliesst nicht nur den Einfluss zufälliger Fehlerquellen zu einem grossen Betrage aus; sie beweist ausserdem die Abwesenheit irgend welcher denkbarer, systematischer Fehler bei der Analyse der Lösungen von grösserer Ordnung als die genannte Abweichung; denn da an der Kathode eine Verminderung und an der Anode eine Vermehrung des Chlorgehaltes stattfindet, so würden die Resultate durch solche Fehler in umgekehrtem Sinne beeinflusst werden; beispielsweise gilt dies von Fehlern in der Bestimmung des ursprünglichen Gehaltes der Lösung und von solchen Fehlern, die von einem Verlust an Chlorsilber oder Asbestteilchen aus den Tiegeln in den Endanalysen herrührten.

4. Die mittlern Überführungszahlen, die man einerseits aus den acidimetrischen Titrationen, anderseits aus den Chlorsilberwägungen berechnete, unterscheiden sich voneinander in den drei verschiedenen Fällen um 0·33—0·39%. Innerhalb dieser Grenzen bietet die Übereinstimmung der durch zwei voneinander unabhängige Analysenmethoden erhaltenen Resultate eine weitere Bestätigung der Genauigkeit der Analysen. Wie schon früher erwähnt, beweist dieser Umstand auch, dass keine Ionen ausser denen der Salzsäure an der Überführung teilnahmen.

Da die endgültigen Mittelwerte durch eine Kombination der Resultate dreier Reihen voneinander unabhängiger Analysen erhalten wurden, und da es nicht wohl möglich ist, dass irgend welche bedeutende Fehler ausser Zusammenhang mit der elektrolysierten Lösung sich eingeschlichen hätten, so liefern die mittlern Abweichungen der endgültigen

Werte ein Mass ihrer wahrscheinlichen Genauigkeit mit Rücksicht auf die Fehler aus sämtlichen Quellen.

Diese mittlern Abweichungen liegen bei den vier Versuchreihen zwischen 0·10 und 0·15%. Der wirkliche Fehler kann sicherlich auf alle Fälle nicht das Dreifache der grössern der obigen Abweichungen, d. h. 0·45% überschreiten. Der wahrscheinliche und ebenso der mögliche prozentuale Fehler würden naturgemäss nur ein Fünftel der obigen Werte betragen, wenn die Ergebnisse, wie dies von manchen Forschern getan worden ist, auf das Kation und nicht auf das Anion berechnet worden wären.

Bei der $^1/_{180}$-molaren Lösung ist die Übereinstimmung der Kathodenwerte unter sich, nach der mittlern Abweichung beurteilt, ebenso gut wie bei den stärkern Lösungen bei derselben Temperatur. Auch beträgt die Gehaltsänderung der angrenzenden Portion M_K meistens nur 0·2 mg oder weniger und liegt in umgekehrtem Sinne bei den verschiedenen Versuchen. Selbst wenn man diese Änderung zu der der Kathodenportion addiert, erhält man einen um nur 0·2% höhern Mittelwert der Überführungszahlen. Die Anodenwerte dagegen weichen bei der grössten Verdünnung viel mehr voneinander ab, was von der schwierigern Handhabung dieser Portion herrührt[1]). Die Übereinstimmung ihres Mittelwertes mit demjenigen der Kathodenwerte (innerhalb 0·8%) liefert jedoch eine Bestätigung der wesentlichen Genauigkeit der letzteren.

7. Vergleich mit den Resultaten früherer Untersuchungen.

Überführungzahlen für Salzsäure wurden zuerst von Hittorf in seinen Originalmemoiren über den allgemeinen Gegenstand der Überführung veröffentlicht. Da seine Werte für verdünnte Lösungen von allen in den neuern Untersuchungen erhaltenen stark abweichen, und da ihre Genauigkeit vom genannten Forscher selbst angezweifelt wurde, so brauchen sie hier nicht näher betrachtet zu werden. Während der letzten vier Jahre kamen drei andere Bestimmungsreihen zur Mitteilung, nämlich die von Hopfgartner[2]), die von Bein[3]) und die von Jahn und Bogdan[4]). Wir haben ihre Bestimmungen, welche bei Temperaturen von 9—19° ausgeführt wurden, auf 20° reduziert, mittels des

[1]) In den vier ersten Versuchen waren die Anodenwerte unzuverlässig, weil in der Bereitung der Portion für die Analyse eine ziemlich grosse und unbestimmte Menge Ammoniak gebraucht wurde, welches, wie nachher gefunden, einen merklichen Chlorgehalt hatte. In den übrigen Versuchen wurde ein kleineres und bestimmtes Volumen desselben angewandt und sein Chlorgehalt ermittelt und abgezogen.

[2]) Diese Zeitschr. **25**, 135 (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **27**, 32, 49 (1898).

[4]) Diese Zeitschr. **37**, 679 (1901).

von uns zwischen 10 und 20° gefundenen Temperaturkoeffizienten, der übrigens mit dem von Bein angegebenen identisch ist. Wir erinnern daran, dass unsere Werte bei 20° waren: 165·69 (M. A. = 0·12, 9 Versuche, 18 Werte) für die $^1/_{20}$-molare Lösung und 167·43 (M. A. = 0·25, 11 Versuche, 26 Werte) für die $^1/_{60}$-molare Lösung.

Hopfgartners Zahlen mit $^1/_{10}$- und $^1/_5$-molaren Lösungen führen zum Wert 168·0 (M. A. = 1·6; 9 Werte); Beins Versuche mit $^1/_7$- bis zu $^1/_{70}$-molaren Lösungen, zum Wert 172·4 (M. A. = 1·7; 5 Werte)[1]; Jahn und Bogdans mit $^1/_{32}$- bis $^1/_{80}$-molaren Lösungen, zu 176·0 (M. A = 0·85; 11 Werte).

Angesichts der grossen „mittlern Abweichungen" dieser Resultate und der grossen Abweichungen zwischen denen der verschiedenen Beobachter und in Anbetracht der Tatsache, dass, mit Ausnahme der Beinschen Versuche, die Ergebnisse nicht durch Analysen der Portionen an beiden Elektroden kontrolliert worden sind, und dass in den Versuchen sämtlicher genannter Beobachter die mittlern Portionen bedeutende Veränderungen aufwiesen, erscheint es uns wahrscheinlich, dass die von uns erhaltenen Werte viel näher an die Wahrheit kommen, als jeder Wert, der aus diesen frühern Resultaten durch Kombination hätte erhalten werden können. Die grössten Fehler in diesen frühern Bestimmungen entstammen aller Wahrscheinlichkeit nach zwei Ursachen: erstens waren die Konzentrationsänderungen in den die Elektroden umgebenden Portionen sehr klein (sie schwankten gewöhnlich zwischen nur 2—6% des totalen Salzgehaltes), und zweitens fand ein bedeutender Teil dieser Konzentrationsänderungen in der mittlern Portion statt. Bei Beins Versuchen betrug dieser Teil meistens von 3—8%; bei Jahn und Bogdans Versuchen war er, wie den angegebenen prozentischen Änderungen zu entnehmen ist, ebenfalls bedeutend, wegen Mangel jeder Angaben über das Gewicht der mittlern Portionen kann aber sein Wert im Vergleich mit der Gesamtänderung nicht berechnet werden. In unsern Versuchen betrugen die Konzentrationsänderungen von 10—15% des gesamten Salzgehaltes, während die Veränderungen in den mittlern Portionen bloss 0·1—0·3% der gesamten Änderung betrugen.

8. Veränderung der Überführungzahlen mit der Konzentration.

Den erhaltenen Zahlen entnimmt man, dass die Überführungszahl beim Übergang von der Verdünnung von 20 zu der von 60 Litern bei

[1] Die zwei Versuche, denen ein Gewicht von einem $^1/_2$ zugeschrieben wird, werden hier als einer angesehen; die drei, denen das Gewicht von $^1/_4$ gegeben wird, werden ganz ausser Betracht gelassen.

20° um fast genau 1% zunimmt. Da die $^1/_{20}$-molare Lösung diejenige war, die wir zuerst untersuchten, da bei ihr die mittlere Abweichung der Einzelwerte vom Mittel grösser ist als in jedem andern Falle, und da die Resultate nicht durch acidimetrische Titrationen kontrolliert wurden, so ist es nicht ganz ausgeschlossen, dass diese scheinbare Veränderung Versuchsfehlern zuzuschreiben sei.

Wie dieses auch sein mag, ist die Übereinstimmung der Werte (167·4 und 167·1) bei den zwei Verdünnungen von 60 und 180 Litern so gut wie vollständig. Daraus ist der Schluss mit einem grossen Grad der Sicherheit zu ziehen, dass keine weitere Änderung der Überführungszahl stattfindet, nachdem die erstere dieser Verdünnungen erreicht ist, und somit, dass die Werte bei dieser und bei unendlicher Verdünnung identisch sind. Dieses Resultat wäre allerdings zu erwarten, wenn man überlegt, dass der undissociierte Teil der Säure bei dieser Verdünnung nur 6% ausmacht.

9. Messungen der Leitfähigkeit der Salzsäure.

Für die Diskussion der Ergebnisse stellte es sich als wünschenswert heraus, den Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit der Salzsäure zwischen den in Betracht kommenden Temperaturen genau zu kennen. Die Leitfähigkeit der Säure wurde daher durch die Kohlrausch-Ostwaldsche Methode bei 10, 20 und 30° und bei zwei verschiedenen Verdünnungen gemessen. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt. Die erste Kolonne enthält die Temperaturen; die zweite die Volume in wahren Litern[1]), die ein Mol enthalten; die dritte die gemessenen spezifischen Leitfähigkeiten in reziproken Ohm; die vierte die daraus berechneten molaren Leitfähigkeiten bezogen auf 1 ccm als Volumeneinheit[2]); die fünfte die molaren Leitfähigkeiten berechnet aus den Daten von Kohlrausch[3]) bei 18° und den Temperaturkoeffizienten von Déguisne[4]); endlich die sechste und

[1]) Dieselbe Lösung wurde stets bei allen drei Temperaturen gemessen und das Volum vermittelst des Ausdehnungskoëffizienten des Wassers korrigiert.

[2]) Die Leitfähigkeit der Widerstandszelle bei 20°, wenn sie mit der nach der in Kohlrausch und Holborns „Leitvermögen der Elektrolyte", Seite 77, gegebenen Vorschrift dargestellten $^1/_{50}$-molaren Chlorkaliumlösung gefüllt war, war vor und nach den Messungen mit Salzsäure bezw. 0·009116 und 0·009114; dies, geteilt durch die auf Seite 204 gegebene Konstante 0·002501, giebt als „Konstante der Zelle" 0·2744.

[3]) Wied. Ann. **66**, 811 (1898).

[4]) Kohlrausch und Holborns Leitvermögen der Elektrolyte 199.

die siebente die entsprechenden Änderungen der Leitfähigkeit für jedes Intervall von 10°.

Temperatur	Verdünnung	Leitfähigkeit	Molare Leitfähigkeit		Leitfähigkeitsänderung	
			N. und *S.*	*K.* und *D.*	*N.* und *S.*	*K.* und *D.*
10°	57·84	0·01994	316·4	319·1	61·2	60·8
20°	57·95	0·02375	377·6	379·9	60·0	59·6
30°	58·07	0·02747	437·6	439·5		
10°	251·8	0·004662	322·1	324·5	62·3	61·8
20°	252·3	0·005553	384·4	386·3	61·3	60·6
30°	252·8	0·006426	445·7	446·9		

Man sieht, dass unsere Leitfähigkeitswerte mit denen von Kohlrausch und Déguisne innerhalb eines Prozentes übereinstimmen, während die Änderungen der Leitfähigkeit mit der Temperatur fast vollkommen identisch sind. Diese Änderungen sind ausserdem fast ganz dieselben bei den beiden Verdünnungen, wenn man sie in Prozenten der Werte bei 20° ausdrückt; zwischen 10 und 30° ist nämlich diese Änderung nach unsern Bestimmungen gleich 0·01605 pro Grad für eine $^1/_{58}$-molare und 0·01607 für eine $^1/_{252}$-molare Lösung.

10. Die äquivalente Leitfähigkeit dissociierter Salzsäure und des Wasserstoffions.

Die äquivalente Leitfähigkeit des Chlorions bei 18° und ihr Temperaturkoeffizient zwischen 2 und 34° wurden von Kohlrausch[1]) unter Zugrundelegung der genauen Messungen der Leitfähigkeit des Chlorkaliums von Kohlrausch und Maltby, des Temperaturkoeffizienten von Déguisne und des Wertes 0·503 für die Überführungszahl des Anions im Chlorkalium, berechnet. Die für unendliche Verdünnung extrapolierten Leitfähigkeitswerte wurden zum Gegenstand einer sorgfältigen Studie gemacht, und der für das Chlorkalium adoptierte Wert ist zweifelsohne der beste, der erhalten werden kann. Um zum bestmöglichen Wert der Überführungszahlen des Chlorkaliums und zu einer Abschätzung seiner Genauigkeit zu gelangen, scheint es uns jedoch wünschenswert, hier die neuern Bestimmungen derselben einer kurzen Betrachtung zu unterziehen; dies ist umsomehr am Platze, als seit Kohlrauschs Rechnungen neue Messungen zur Veröffentlichung gelangt sind. In der nachstehenden Tabelle sind alle in der neuern Zeit erhaltenen Resultate (multipliziert mit 1000) zusammengestellt.

[1]) Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. der Wiss. 1900, 1002; 1901, 1031.

Forscher	Temperatur	Verdünnung	Zahl der Versuche	Mittelwert	M. A. des Mittels
Bein[1]	9—12°	12— 90	$3^1/_2$[4]	505·1	0·6
Jahn und *Bogdan*[2]	18—19°	30—120	11	503·2	0·5
Steele und *Denison*[3]		200—400	9	504·4	0·7
Endgültiger Mittelwert				504·4	0·5

Da keine Anzeichen vorhanden sind dafür, dass die Überführungszahl sich mit der Temperatur oder Konzentration merklich ändert, wählen wir als den wahrscheinlichsten Wert das Mittel dieser drei Versuchsreihen, nämlich die Zahl 504·4. Wir multiplizieren nunmehr diese Zahl mit Kohlrauschs Leitfähigkeitswerten für Chlorkalium bei den drei Temperaturen und erhalten auf diese Weise die folgenden Werte[5]) für das Chlorion:

Cl': 54·5 bei 10°, 68·5 bei 20°, 83·3 bei 30°.

Durch Kombination dieser Werte mit den Endergebnissen unserer Überführungsversuche mit der $^1/_{60}$-molaren *HCl*-Lösung erhält man die folgenden Werte der äquivalenten Leitfähigkeit der vollständig dissociierten Salzsäure in reziproken Ohm

H. + *Cl'*: 343·6 bei 10°, 409·1 bei 20°, 469·7 bei 30°.

Man kann die zufälligen Fehlerquellen in diesen Resultaten ausgleichen und weitere Auskunft über ihre Grösse dadurch erhalten, dass man aus irgend einem der drei Werte mittels des Temperaturkoëffizienten der Leitfähigkeit verdünnter Salzsäure die beiden anderen be-

---

[1]) Diese Zeitschr. **27, 50** (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **37, 684** (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **40, 753** (1902); Trans. Chem. Soc. **81, 468** (1902).

[4]) Bein schreibt zweien seiner Versuche den Wert von je $^1/_4$ zu.

[5]) Die Überführungszahlen des Chlornatriums liefern einen der eingeschlagenen unabhängigen Wege zur Ableitung dieser Leitfähigkeiten; diese Überführungszahlen variieren aber mit der Temperatur, und diese ausgeführten Messungen sind weniger zahlreich. Von Bedeutung für uns sind einzig und allein die von Bein in der Nachbarschaft von 10°, aus denen sich der Wert 614·9 für 10° ableitet (M. A., 2·0; 7 Versuche), und die von Jahn und Bogdan bei 18·5°, aus denen sich mit Hilfe des Beinschen Temperaturkoeffizienten der Wert von 603·3 für 20° ableitet (M. A, 0·3; 12 Versuche). Durch Multiplikation des Beinschen Resultates mit dem Kohlrauschschen Wert für die Leitfähigkeit des Chlornatriums bei unendlicher Verdünnung (89·87) erhält man für das Chlorion bei 10° den Wert 55·3; wegen der grossen M. A. der erstern der benutzten Zahlen muss jedoch dem erhaltenen Resultat im Vergleich mit dem aus den Chlorkaliumversuchen abgeleiteten nur wenig Gewicht beigelegt werden. Aus dem Jahn- und Bogdanschen Überführungswert erhält man für das Chlorion bei 20° die Zahl 68·7, in guter Übereinstimmung mit der aus den Chlorkaliummessungen abgeleiteten Zahl.

rechnet. Es wurde im § 9 bereits erwähnt, dass Déguisnes Wert für diesen Koeffizienten mit dem unserigen genau übereinstimmt, und dass derselbe sich mit der Verdünnung nicht merklich ändert. Unter Benutzung des Déguisnesschen Wertes[1]) erhält man die folgenden Resultate, wobei in jedem Falle der als Grundlage der Rechnung dienende Wert durch eine Unterlinie hervorgehoben worden ist.

10°	20°	30°
<u>343·6</u>	409·0	473·0
343·7	<u>409·1</u>	473·2
341·2	406·1	<u>469·7</u>

Den Resultaten, die aus den bei 10 und 20° gefundenen Werten abgeleitet sind, schreiben wir ein doppelt so grosses Gewicht zu, wie dem auf dem Werte von 30° beruhenden. Wir tun dies, weil die ersten Resultate untereinander stimmen, das letzte aber nicht, besonders aber aus dem Grunde, dass die Überführungszahl für Chlorkalium zwischen 10° und 20° bestimmt und seine molare Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung für 18° genau abgeleitet worden ist, während diese Grössen für 30° auf der Annahme eines der Null gleichen Temperaturkoeffizienten der Überführungszahlen und auf weniger sorgfältig bestimmten Leitfähigkeitswerten beruhen. Zieht man die Mittel unter diesen Annahmen und interpoliert mit Hilfe des Déguisnesschen Temperaturkoeffizienten für 18 und 25°, so erhält man die folgenden endgültigen Werte für die äquivalente Leitfähigkeit der vollständig dissociierten Salzsäure und des Wasserstoffions in reziproken Ohm:

	10°	18°	20°	25°	30°
$H^{\cdot} + Cl'$	343·2	395·5	408·5	440·7	472·4
$H^{\cdot}$	288·7	329·8	340·0	364·9	389·1

11. Wahrscheinliche Genauigkeit der endgültigen Leitfähigkeitswerte.

Durch eine Betrachtung der Daten, auf die sich unsere Endresultate gründen, lässt sich eine gute Schätzung ihrer wahrscheinlichen Genauigkeit gewinnen. Man wird sich erinnern, dass die drei in Betracht kommenden Faktoren sind: die molare Leitfähigkeit und die Überführungszahl des vollständig dissociierten Chlorkaliums, und die Überführungszahl der $^{1}/_{60}$-molaren Salzsäure.

1. Was den ersten dieser Faktoren betrifft, so zeigt Kohlrausch dass die von ihm als Ausdruck für die Änderung der Leitfähigkeit mit der Verdünnung verwendete Formel zwischen 0·1 und 0·0001 molaren

[1]) $\Lambda_t = \Lambda_{18}\,[1 + 0{\cdot}0164\,(t - 18) - 0{\cdot}000015\,(t - 18)^2]$.

Konzentrationen interpolierte Werte liefert, die mit den beobachteten bis auf 0·1% übereinstimmen. Wir dürfen daher annehmen, dass der für die Konzentration Null extrapolierte Wert einen Fehler enthält, der den obigen Betrag nur um ein weniges übersteigt, wir setzen ihn gleich 0·2%.

2. Die mittlere Abweichung des Mittelwertes der Überführungszahlen des Chlorkaliums aus den drei voneinander unabhängigen Bestimmungsreihen beträgt, wie bereits früher gezeigt wurde, 0·1%; und da diese Überführungszahl zwischen $^1/_{12}$- und $^1/_{400}$-normalen Konzentrationen keine Veränderung zeigt, so involviert, aller Wahrscheinlichkeit nach, die Annahme, dass derselbe Wert auch für unendliche Verdünnung gilt, keinen Fehler.

3. Die mittlere Abweichung der endgültigen Werte für die Überführungszahl der Salzsäure war ungefähr 0·1%.

Aus dieser Schätzung und den genannten Abweichungen finden wir die mittlere Abweichung oder den wahrscheinlichen Fehler der endgültigen Werte für die Leitfähigkeit von $H^{\cdot} + Cl'$ und von $H^{\cdot}$ zu 0·25%. Nimmt man an, dass der wirkliche Fehler in jedem der drei Faktoren das Doppelte seiner prozentualen mittlern Abweichung beträgt, und überdies, dass alle Fehler das Resultat im selben Sinne beeinflussen, so ergibt sich der Fehler des Schlussresultates zu 0·8%. Dies kann wohl als eine Grenze angesehen werden, welche den Einfluss der sämtlichen experimentellen Fehler fast sicherlich nicht übersteigt.

12. Vergleich mit den bis jetzt adoptierten Werten.

Es ist von Interesse, unsere Schlusswerte mit den bis jetzt gebrauchten zu vergleichen. Ostwald[1]) nahm vor etwa zehn Jahren auf Grundlage der damals vorhandenen Leitfähigkeitsbestimmungen für die äquivalente Leitfähigkeit des Wasserstoffions bei 25° den Wert 345 in reziproken Ohm an; und dieser Wert war es, der fast sämtlichen Berechnungen der Dissociationsgrade und der Dissociationskonstanten der Säuren zu Grunde gelegt wurde. Der Wert, zu dem diese Untersuchung geführt hat, ist dagegen gleich 365 und ist also um 5·8% höher als der gewöhnlich gebrauchte.

Kohlrausch[2]) hat ganz neulich als den wahrscheinlichsten Wert bei 18° die Zahl 318 adoptiert. Unsere Zahl ist 330, ist also um 3·8% grösser.

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2, 1, 675.**

[2]) Sitzungsber. der königl. preuss. Akad. d. Wissensch. **1902**, 1031.

Ob dieser beträchtliche Unterschied durch einen Fehler in dem extrapolierten Werte für die Leitfähigkeit vollständig dissociierter Salzsäure, oder ob er durch irgend eine theoretische Unvollkommenheit in der Ableitung mittels der Überführungszahlen oder in der Bestimmungsweise derselben bedingt wird, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Durch eine genaue Untersuchung des Einflusses von Verunreinigungen des Wassers auf die Leitfähigkeit sehr verdünnter Säuren könnte wohl ermittelt werden, ob die erste Erklärung möglich ist. Versuche in dieser Richtung werden bald in diesem Laboratorium angestellt werden.

Mass. Institute of Technology,
Boston, November 1902.

Über die Abhängigkeit der Krystallisationsgeschwindigkeit von der Temperatur bei Stoffen, die eine geringe Krystallisationsgeschwindigkeit haben.

Von

W. Borodowsky.

(Mit 6 Figuren im Text.)

Die ausgedehnten Arbeiten Prof. Tammanns und seiner Mitarbeiter[1]) über Temperaturabhängigkeit der linearen Krystallisationsgeschwindigkeit (abgekürzt K. G.) haben folgende Resultate ergeben: bei Stoffen mit bedeutender K. G. (> 3 mm/min.) ist bei Unterkühlungen um 15—20° unter dem Schmelzpunkt die K. G. annähernd der Unterkühlung proportional; bei grössern Unterkühlungen ist die K. G. konstant; bei sehr grossen Unterkühlungen endlich nimmt sie rapid ab. Tragen wir auf der Abscissenachse die Unterkühlungen, auf der Ordinatenachse die K. G. in mm/min. ab, so erhalten wir eine typische Kurve für die K. G. in Abhängigkeit von der Temperatur. In dieser Kurve lassen sich leicht drei Teile unterscheiden: bei Unterkühlungen um 15—20° steigt die Kurve recht steil (die K. G. wächst proportional der Unterkühlung); bei grössern Unterkühlungen verläuft die Kurve parallel der Temperaturachse (die K. G. ist von der Temperatur unabhängig); im letzten Teile fällt die Kurve stark zur Temperaturachse ab (die K. G. nimmt mit fallender Temperatur ab).

Dieses ist die Temperaturabhängigkeit der K. G. bei Stoffen, die eine bedeutende K. G. haben[2]).

Bei Stoffen mit geringerer K. G. unter — 3 mm/min. — wird der zweite Teil der typischen Kurve bis auf einen Punkt verkürzt, und die K. G.-Kurve solcher Stoffe besteht nur aus zwei Ästen mit deutlich ausgeprägtem Maximum[3]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 326; **24**, 152 (1897); **26**, 306; **27**, 585 (1898).

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 306 (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **24**, 158 (1897); **27**, 600 (1898).

Prof. Tammann hat gefunden, dass das Maximum der K. G. sich bei Änderung des Lumens des U-förmigen Rohres verschiebt. Auf eine an mich von Herrn Prof. Tammann ergangene Aufforderung habe ich mich mit der Frage beschäftigt, wie sich das Maximum der K. G. in Abhängigkeit von der Rohrweite ändert.

In Anbetracht dessen, dass bei der Krystallisation Wärme frei wird, welche die Temperatur der Schmelze an der Grenze der Krystallisation bis an den Schmelzpunkt steigert, und dass der Abfluss der Krystallisationswärme, der von der Temperaturdifferenz — Badtemperatur und Schmelztemperatur auf der Krystallisationsgrenze — abhängt, lässt sich *a priori* annehmen, dass mit Verringerung der Rohrweite das Maximum der K. G. sich zu höhern Temperaturen verschieben wird. Denn wenn wir zwei unterkühlte Flüssigkeitssäulen gleicher Höhe, aber verschiedenen Diameters haben, und beide Säulen in gleicher Zeit auskrystallisieren, so ist die Wärmezufuhr in den beiden Säulen verschieden: der relative Wärmeverlust pro Zeiteinheit und Flächeneinheit der Krystallisationsgrenze wird bei der Krystallisation der weitern Säule kleinersein, als bei der engern Säule, infolgedessen wird im engern Rohr bei wachsender Unterkühlung die Temperatur an der Grenzschicht früher unter die des Schmelzpunktes sinken, als im weitern Rohr, wodurch das Maximum der K. G.-Kurve sich mit abnehmendem Rohrdurchmesser zu höhern Temperaturen verschiebt.

Vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die ausgesprochene Ansicht über die Verschiebung des Maximums experimentell zu prüfen.

Die Messung der K. G. in U-förmigen Glasröhren wurde nach der Methode meiner Vorgänger[1]), auf diesem Gebiet, die von Bogojawlensky genauer beschrieben ist[2]), ausgeführt.

Einige der in dieser Arbeit behandelten Stoffe, z. B. *p*-Nitrophenylmilchsäureketon, Salipyrin haben Neigung zu spontaner Krystallisation: in verschiedenen Punkten der unterkühlten Schmelze treten Kerne auf, die bei weiterm Wachstum schnell die Schmelze in krystallinischen Zustand überführen. In diesen Fällen wurden nur sehr kleine Verschiebungen der Krystallisationsgrenze gemessen, und der mittlere Beobachtungsfehler war infolgedessen sehr bedeutend (bis 8%). Für jede Beobachtungstemperatur wurde die K. G. drei- bis fünfmal gemessen, denen in der Regel zwei bis drei vorläufige Messungen vorausgingen. Die Badtemperatur war während der Messungen konstant: die höchsten beobachteten Schwankungen betrugen 0·2°. Eine so kleine Temperaturschwankung übt auf die K. G. keinen merklichen Einfluss aus, da die

[1]) Compt. rend. **95**, 1278; **97**, 1298. 1366. 1433; Diese Zeitschr. **12**, 545 (1893).
[2]) Diese Zeitschr. **27**, 585 (1898).

von ihr abhängenden Änderungen der K. G. in die Grenzen der Beobachtungsfehler fallen. Das Badthermometer war mit einem Normalthermometer verglichen und sind „korrigiert“ in die folgenden Tabellen aufgenommen. Die Zeitkorrektionen konnten vernachlässigt werden.

Wie frühere Beobachter nachgewiesen haben, übt die Gravitation auf die K. G. keinen Einfluss aus, d. h. die Werte der K. G. bleiben dieselben, ob die Krystallisation von oben nach unten oder von unten nach oben vor sich geht[1]). Nur bei Stoffen mit bedeutender K. G. differieren die Werte der K. G. im steigenden Ast der K. G.-Kurve infolge von Konzentrations- und Konvektionsströmen, die an der Krystallisationsgrenze entstehen, um eine geringe Grösse, jenachdem ob die Krystallisation in der U-Röhre von unten nach oben oder umgekehrt fortschreitet[2]). Da jedoch bei Stoffen mit geringer K. G. die Konvektionsströme in geringem Masse auftreten, und die Konzentrationsströme, durch Beimengungen der Schmelze bedingt, bei vollständig reinen Stoffen nicht auftreten, so wird im weitern nicht die Richtung der Krystallisation angegeben werden.

Wie bekannt, erniedrigen die kleinsten Beimengungen (sogar 0·1 %) bedeutend die K. G.[3]). Infolgedessen diente als Kriterium der Reinheit des Stoffes eine mehr oder minder vollkommene Übereinstimmung der K. G.-Werte, die nach jeder Umkrystallisierung für ein und dieselbe Temperatur bestimmt wurden. Die Reinigung der Stoffe geschah folgendermassen: der Stoff wurde zwei- bis dreimal aus einem entsprechenden Lösungsmittel umkrystallisiert, bis der Schmelzpunkt konstant geworden war. Dann wurde der Stoff noch einige Male umkrystallisiert und die K. G.-Werte wurden nach jeder Umkrystallisierung gemessen. Eine Übereinstimmung der K. G.-Werte bot sichere Garantie für Reinheit des Präparats, die für die weitern Messungen unentbehrlich war. Das Präparat wurde natürlich vor jeglicher Verunreinigung sorgfältig geschützt; speziell die U-Röhren wurden vor dem Einfüllen der Schmelze sorgfältig gereinigt. Um ein Verunreinigen der Schmelze durch Staub während der Messungen zu verhindern, waren beide freien Enden der U-Röhre durch ein feines Kautschukröhrchen verbunden.

Die Lage des Maximums der K. G. und seine Verschiebung in Abhängigkeit von Änderungen der Rohrweite wurde bei folgenden fünf Stoffen bestimmt: 1. *p*-Nitrophenylmilchsäureketon, 2. Salipyrin, 3. Peucedanin, 4. Formanilid und 5. Orthophosphorsäure.

[1]) Friedländer und Tammann, Diese Zeitschr. **24,** 152 (1897).

[2]) G. Tammann, Journ. der russ. physik.-chem. Ges. **34,** (4) 138 (1902).

[3]) Bogojawlensky, Diese Zeitschr. **27,** 585 (1898).

1. *p*-Nitrophenylmilchsäureketon. Das im Laboratorium vorhandene Präparat hatte den Schmelzpunkt 58°.[1]) Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol war der Schmelzpunkt 61·5° und änderte sich nach der dritten Krystallisation nicht mehr. Um noch eine grössere Reinheit des Präparates zu erreichen, wurde es noch dreimal aus Alkohol umkrystallisiert, bis nach der fünften und sechsten Krystallisation eine Übereinstimmung der K. G.-Werte eintrat. Die K. G.-Werte in Abhängigkeit von der relativen Reinheit des Präparates sind in folgender Tabelle gegeben. Die erste Vertikalreihe enthält die Badtemperaturen, die zweite die K. G. in mm/min. und den mittlern Beobachtungsfehler. Alle Messungen beziehen sich auf dieselbe Röhre von 1·4 mm innerer Weite, Wandstärke 1·3 mm.

Tabelle 1.

Nach dreimaligem Umkrystallisieren		Nach viermaligem Umkrystallisieren	
t	K. G. in mm/min.	*t*	K. G. in mm/min.
50°	krystallisiert nicht	50°	krystallisiert nicht
45°	krystallisiert nicht	45°	krystallisiert nicht
40°	0·56 ± 0·02	40°	0·57 ± 0·03
37·5°	0·57 ± 0·02	37·5°	0·92 ± 0·08
33·5°	0·48 ± 0·02	33·5°	1·40 ± 0·05
31°	0·42 ± 0·02	31°	1·34 ± 0·04
		26·5°	1·32 ± 0·02
		23°	1·11 ± 0·02
		20°	0·83 ± 0·03

Nach fünfmaligem Umkrystallisieren.		Nach sechsmaligem Umkrystallisieren.	
t	K. G. in mm/min.	*t*	K. G. in mm/min.
50°	0·72 ± 0·04	50°	0·60 ± 0·01
47°	1·38 ± 0·04	45°	1·53 ± 0·05
45°	1·53 ± 0·04	40°	1·52 ± 0·04
26·5°	1·25 ± 0·05	35·5°	1·41 ± 0·06
20°	0·85 ± 0·05	26·5°	1·30 ± 0·00
16°	0·77 ± 0·04	20°	0·87 ± 0·08
11°	0·38 ± 0·01	15·5°	0·77 ± 0·01

Die Resultate dieser Tabelle 1 sind in Diagramm, Fig. 1, zusammengefasst. Auf der Abscissenachse sind die Badtemperaturen, auf der Ordinatenachse die K. G. in mm/min. abgetragen. Aus dem Verlauf der Kurven ist zu ersehen, dass durch geringe Beimengungen, die keine bemerkbare Schmelzpunktserniedrigung hervorbringen, die K. G. bedeutend verringert wird, und dass durch Beimengungen das Maximum zu niedern Temperaturen verschoben wird. Wenn wir die K. G. nach sechs-

[1]) Nach Beilstein III, 149: Schmelzpunkt 58°.

maligem Umkrystallisieren als die wahre K. G. der reinen Substanz annehmen, so ist nach dreimaligem Umkrystallisieren die K. G. um 63 % kleiner als die wahre K. G., nach der vierten um 40 % und nach der fünften nur um 6 %. K. G. nach dem fünften und sechsten Umkrystallisieren differiert um einen Wert, der fast in den Bereich des Beobachtungsfehlers fällt. Aus dem Diagramm ist ferner zu ersehen, dass Beimengungen den grössten Einfluss auf die Lage des steigenden Astes der K. G.-Kurve ausüben. Die Lage des fallenden Astes der Kurven wird durch Beimengungen nur wenig beeinflusst, während das Maximum der K. G. sich von 33·5° (nach viermaligem Umkrystallisieren) bis 45° (nach fünf- und sechsmaligem Umkrystallisieren) verschiebt.

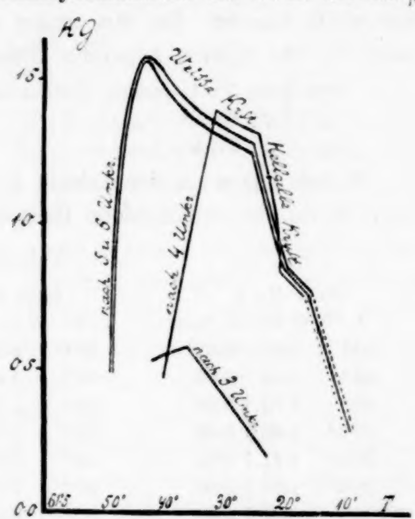


Fig. 1.

Die K. G.-Kurven des Stoffes haben drei Knicke: einen bei 26·5°, den andern bei 20° und den dritten bei 15°. Diese Knicke weisen auf Polymorphie des Stoffes hin. Bis 26·5° ist die K. G. weisser, im Temperaturintervall von 61·5—26·5° stabiler Krystalle gemessen worden. Unter 26·5° wurde die K. G. einer andern hellgelben Modifikation gemessen. Was die Existenz der übrigen Modifikationen (von 20°, 15° und von 15—11°) betrifft, so ist dieselbe zweifelhaft, weil unter 20° die Kurven nicht genügend genau festgestellt wurden, da hier die spontane Kernbildung die Messungen erschwert.

Bei verschiedenen Temperaturen wurde folgendes Krystallisationsbild beobachtet. Bei 50° wachsen die Krystalle unregelmässig, spiralig, hauptsächlich an den Rohrwänden, und sind die Krystalle so durchsichtig, dass die Krystallisationsgrenze sich von der Schmelze nicht genügend scharf abhebt. Bei 45° (16·5° Unterkühlung) hat die Krystallisationsgrenze eine gezackte Oberfläche. Je grösser die Unterkühlung, um so dichter wird die Krystallmasse, um so schärfer tritt die Krystallisationsgrenze auf, und die Zacken lassen sich mit unbewaffnetem Auge nicht mehr wahrnehmen. Bei 26·5° wurden gleichzeitig zwei Krystallmodifikationen beobachtet, die sich durch ihren Habitus unterschieden: weisse und hellgelbe, kaum durchsichtige Krystalle, letztere wachsen langsamer.

Das durch sechsmaliges Umkrystallisieren gereinigte Präparat wurde zur Bestimmung der Maximumverschiebung in Abhängigkeit von der Rohrweite benutzt. Die Messungen wurden bei verschiedenen Temperaturen in drei Röhren folgender Dimensionen vorgenommen.

Das Rohr Nr. 1: innerer Durchmesser 1·4 mm, Wandstärke 1·3 mm,
" " Nr. 2: " " 1·1 " " 0·8 "
" " Nr. 3: " " 0·6 " " 1·7 "

Unten folgen in der Tabelle 2 die in diesen Röhren gemessenen K. G.-Werte für verschiedene Badtemperaturen.

Tabelle 2.

Rohr Nr. 1		Rohr Nr. 2		Rohr Nr. 3	
t	K. G. in mm/min	*t*	K. G. in mm/min.	*t*	K. G. in mm/min.
50°	0·60 ± 0·01	50°	0·80 ± 0·04	50°	0·77 ± 0·09
45°	1·53 ± 0·05	47°	1·48 ± 0·01	47°	1·37 ± 0·09
40°	1·52 ± 0·04	45°	1·49 ± 0·03	45°	1·31 ± 0·04
37·5°	1·45 ± 0·08	40°	1·40 ± 0·02	40°	1·26 ± 0·08
35·5°	1·41 ± 0·07	35°	1·34 ± 0·02	35°	1·20 ± 0·02
26·5°	1·30 ± 0·00	30°	1·04 ± 0·02	20°	0·66 ± 0·02
20°	0·87 ± 0·08	20°	0·54 ± 0·02		
15·5°	0·77 ± 0·01				

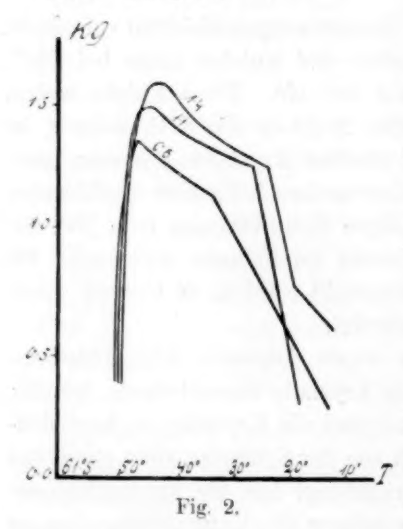


Fig. 2.

Die Resultate dieser Tabelle 2 sind im Diagramm, Fig. 2, zusammengefasst. Aus dem Verlauf der Kurven ist zu ersehen, dass, wenn der innere Durchmesser des Rohres 2·3 mal (von 1·6 auf 0·6 mm) verringert wird, die Temperatur des Maximums der K. G. um 4° erhöht wird. (Im Rohr Nr. 1 liegt es bei 43°, im Rohr Nr. 3 bei 47°). Ausserdem ist die Ordinate des Maximums um 10% verkürzt. (Im Rohr Nr. 1 ist das Maximum der K. G. 1·53, im Rohr Nr. 3 — 1·37 mm.) Die Knicke in den Kurven treten hier ebenso scharf hervor, wie bei den frühern Messungen. Dieser Stoff ist lichtempfindlich und durch die Luft leicht veränderlich, infolgedessen nehmen die Werte der K. G. mit der Zeit bald ab.

Die K. G. verringerte sich an einem Tage um 7% und in drei Tagen um 45%.

Tabelle 3.

26. Aug.		27. Aug.		30. Aug.	
t	K. G.	t	K. G.	t	K. G.
45°	1·53 ± 0·03	45°	1·41 ± 0·03	45°	0·84 ± 0·05
20°	0·85 ± 0·05	20°	0·73 ± 0·01	20°	0·44 ± 0·03

2. Salipyrin. Das Präparat von Merck bezogen (Salipyrin „Riedel") hatte den Schmelzp. 91·5°[1]). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol stieg der Schmelzp. auf 91·8° und änderte sich bei weiterm Umkrystallisieren nicht mehr.

Bei Bestimmungen der K. G. wurden einige Eigentümlichkeiten, betreffs Form und Wachstum der Krystalle konstatiert. Bei geringer Unterkühlung 10—15° unter den Schmelzp. bilden sich äusserst durchsichtige Krystalle, die in weiten Röhren kaum sichtbar, in sehr engen Röhren aber vollständig unsichtbar sind. Sie wachsen spiralig an der Rohrwand. Bei 60° sind die Krystalle matt, und in der unterkühlten Schmelze tritt spontane Kernbildung auf. Es erwies sich bei genauer Untersuchung, dass sich im Temperaturintervall von 60—70° gleichzeitig zwei Krystallmodifikationen des Salipyrins bilden, die in diesem Intervall nach ihrem Habitus nicht zu unterscheiden waren, jedoch sehr verschiedene K. G. hatten. Da bei Impfung der Schmelze fast immer sich die Krystalle der Modifikation 1 bildeten (Schmelzp. 91·8°), so wurde zur Bestimmung der K. G. der Modifikation 2 (Schmelzp. 86·3°) bei verschiedenen Temperaturen ausserhalb des Gebietes ihrer maximalen Stabilität folgende Methode eingeschlagen: die U-Röhre mit der unterkühlten Schmelze wurde in ein Bad von 65° gebracht und die Schmelze in diesem Bade so lange gehalten, bis irgendwo ein Kern auftrat, der aus Krystallen der 2. Modifikation bestand, worauf die bei dieser Temperatur bestimmte K. G. hinwies. Nachdem ein Kern aufgetreten war, wurde die Badtemperatur schnell auf die erwünschte Beobachtungstemperatur gebracht. Im Intervall von 60—70° wurde bisweilen ein plötzlicher Übergang der Krystallmodifikation 1 in 2 bemerkt. Dabei ändert sich der Habitus der krystallisierten Substanz nicht, so dass auf die Umwandlung nur aus der K. G. geschlossen werden konnte. Bei 70° z. B. wurde die K. G. zuerst gleich 1·61 mm gefunden, vier andere gleich darauf folgende Messungen gaben dagegen den Wert der K. G. 2·54 mm. Unter 60° ist das Äussere der beiden Krystallarten verschieden: bei 50° sind die Krystalle der Modifikation 1 undurchsichtiger als die der 2. Es gelang, den Schmelzpunkt auf folgende Weise zu bestimmen. Einige Salipyrinkrystalle wurden zwischen zwei Objektgläsern geschmol-

[1]) Jahresbericht der Chemie (1) **63**, **1111**: Schmelzpunkt 91·5°.

zen und in ein Luftbad von 65° gebracht. Bei dieser Temperatur bildeten sich mehrere Kerne, von denen aus die Krystallisation schneller vor sich ging, als von einer Impfungsstelle der Krystalle der Modifikation 1. Nachdem die ganze Schmelze krystallisiert war, wurde die Badtemperatur gesteigert, wobei die schneller wachsenden Krystalle bei 86·3° (drei Bestimmungen), die langsamer wachsenden bei 91·8° schmelzen.

Zur Untersuchung und Verschiebung des Maximums der K. G. in Abhängigkeit von der Rohrweite wurden folgende Röhren gebraucht:

Rohr Nr. 1:	Innerer Durchmesser 4·0 mm,	Wandstärke 1·2 mm
„ 2:	„ „ 0·8 „	„ 0·7 „
„ 3:	„ „ 0·6 „	„ 1·6 „
„ 4:	„ „ 0·2 „	„ 2·0 „

Tabelle 4.

Rohr Nr. 1		Rohr Nr. 2		Rohr Nr. 3		Rohr Nr. 4	
t	K. G.	*t*	K. G.	*t*	K. G.	*t*	K. G.
Modifikation 1.							
75°	1·63 ± 0·07	80°	1·35 ± 0·03	80°	1·18 ± 0·01	79°	1·15 ± 0·01
63·5°	1·76 ± 0·04	70°	1·64 ± 0·01	75°	1·32 ± 0·05	69°	1·22 ± 0·07
60°	1·83 ± 0·02	60°	1·67 ± 0·02	70°	1·38 ± 0·04	65°	1·18 ± 0·04
50°	1·72 ± 0·06			65°	1·31 ± 0·00	20°	0·02 ± 0·00
				49·5°	0·69 ± 0·01		
Modifikation 2.							
80°	1·32 ± 0·04	80°	1·42 ± 0·03				
70°	2·75 ± 0·02	70°	2·54 ± 0·04	70°	2·35 ± 0·09	69°	2·33 ± 0·07
60°	2·97 ± 0·04	60°	2·71 ± 0·05	60·5°	2·13 ± 0·02	62·5°	2·24 ± 0·04
50°	2·77 ± 0·04	50°	2·45 ± 0·06			45°	1·86 ± 0·03

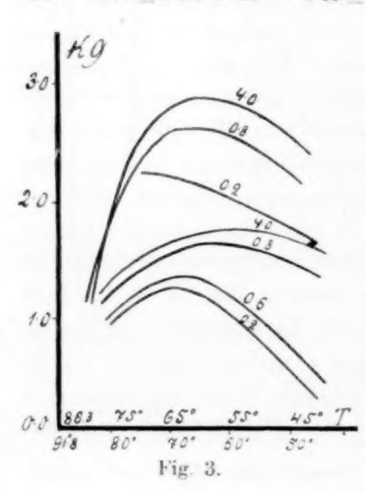


Fig. 3.

In Fig. 3 sind die K. G.-Werte beider Modifikationen graphisch dargestellt. Die K. G.-Werte fürs Rohr Nr. 3 ist für die Modifikation 2 nicht eingezeichnet, da die K. G. nur bei zwei Temperaturen bestimmt wurde. Aus dem Diagramm ist zu ersehen, dass das Maximum der K. G. für beide Modifikationen in engern Röhren bei höhern Temperaturen liegt, als in weitern. So liegt im Rohre Nr. 1 das Maximum der K. G. der Modifikation 1 bei 60°, im Rohre Nr. 4 bei 73°, ist also um 13° verschoben. Dasselbe lässt sich auch von der Modifikation 2

sagen: im Rohr Nr. 1 liegt das Maximum der K.G. bei 60°, im Rohr Nr. 4 bei 69°, oder möglicherweise noch höher, da infolge der Durchsichtigkeit der Krystalle in so engen Röhren, wie das Rohr Nr. 4, die Grenze zwischen Krystall und Schmelze schwer zu unterscheiden war; über 69° ist die Kurve nicht untersucht worden, so dass die Verschiebung des Maximums der K. G. gegen die Ordinatenachse wenigstens 9° beträgt. Ferner verringert sich mit der Verringerung des Lumens auch die absolute Grösse der K. G., und zwar für die Modifikation 1 schneller, als für die 2. Wenn wir die absoluten maximalen K. G.-Werte im weitesten und engsten Rohr messen, und die Verminderung der K. G. in % der grössten gemessenen K. G. ausdrücken, so finden wir für die Modifikation 1 43%, für die 2 — 21%. Man kann ferner aus dem Diagramm ersehen, dass, wenn der Lumendiameter fünfmal kleiner wird (von 4·0—0·8 mm), die Lage des Maximums sich kaum ändert, seine absolute Grösse aber um 9% sich verringert. Wenn aber das Rohr noch viermal enger wird, der Diameter von 0·8—0·2 mm sich verringert, so verschiebt sich das Maximum der K. G. beider Modifikationen gegen die Ordinatenachse, und seine absolute Grösse vermindert sich im Falle der Modifikation 1 um 37%, der 2 um 17%.

3. Peucedanin (Imperatorin). Die mir zur Verfügung stehende geringe Menge dieses Stoffes gestattete es nicht, sie so zu reinigen, wie die beiden besprochenen Stoffe. Das Präparat hatte den Schmelzpunkt 75°[1]).

Rohr Nr. 1:	innerer Durchmesser	2·7 mm,	Wandstärke	0·5 mm,
„ Nr. 2:	„	„ 0·2 „	„	2·0 „

Ausserdem befand sich in einem Knie des U-Rohres Nr. 2 als Einlage ein Platindraht vom Durchmesser 0·05 mm, um den Abfluss der an der Grenze der Krystallisation freiwerdenden Krystallisationswärme zu beschleunigen. Die Schmelze liess sich gut unterkühlen, und Kernbildung trat erst bei 40° ein; bei 20° treten viele Kerne auf, so dass die K. G. bei dieser Temperatur nicht gemessen werden kann.

Bei unbedeutender Überkühlung des Peucedanins bilden sich äusserst durchsichtige Krystalle. Bei 70° ist die Krystallisationsgrenze sehr wenig scharf, Krystallfäden ranken spiralig an den Rohrwänden empor. Bei 65° hebt die Grenze sich prägnant von der Schmelze ab. Bei 60° bildet sich ein zur Schmelze konkaver Meniskus.

---

[1]) Nach Beilstein III, 640: Schmelzpunkt 76° (Heut); schmilzt bei 81—82° und, nach dem Erstarren, wieder bei 74—75° (Hlasiwetz).

In folgender Tabelle 5 sind die K. G.-Werte für Peucedanin in Röhren mit und ohne Einlage gegeben.

Tabelle 5.

Rohr Nr. 1		Rohr Nr. 2. ohne Einlage		Rohr Nr. 2. mit Einlage	
t	K. G.	*t*	K. G.	*t*	K. G.
70°	0·78 ± 0·01	70°	0·58 ± 0·02		
65°	1·21 ± 0·03	67°	1·18 ± 0·02	67·5°	1·06 ± 0·02
62·5°	1·41 ± 0·01	65°	1·13 ± 0·00	64·5°	0·93 ± 0·00
60°	1·27 ± 0·05	62·5°	1·05 ± 0·00	60°	0·84 ± 0·00
55°	0·80 ± 0·00			50°	0·61 ± 0·00

Graphisch sind diese Resultate im Diagramm, Fig. 4, dargestellt. Aus dem Verlauf der K. G.-Kurven geht hervor, dass beim Vermindern des Lumendiameters sich das Maximum der K. G. zur Ordinatenachse verschiebt, und gleichzeitig sein absoluter Wert fällt. Im Rohr Nr. 1 liegt das Maximum der K. G. bei 62·5°, im Rohr Nr. 2, ohne Einlage, bei 67°, also um 4·5° näher der Ordinatenachse; im Rohr Nr. 2, mit Einlage, verschob es sich zu noch höheren Temperaturen.

Bei vierzehnmaliger Verminderung des inneren Durchmessers, von 2·7—0·2 mm, verringerte sich der maximale K. G.-Wert um 16% im Rohr ohne Einlage und um 25% im Rohr mit Einlage.

4. Formanilid. Das untersuchte Präparat hatte den Schmelzp. 46°[1]). Die Schmelze liess sich sehr gut unterkühlen, so dass bei allen Versuchen geimpft werden musste. Bei 10° Überkaltung haben die Krystalle eine glänzende Oberfläche. Die Krystallisationsgrenze ist glatt, und der Stoff löst sich, nachdem er auskrystallisiert ist, von den Wänden des U-Rohrs. Die K. G. wurde in zwei Röhren gemessen:

Rohr Nr. 1: Innerer Durchmesser 4·0 mm, Wandstärke 1·2 mm,
„ „ 2: „ „ 2·0 „ „ 1·0 „

Die in beiden Röhren gefundenen Werte sind in der Tabelle 6 gegeben:

Tabelle 6.

Rohr Nr. 1.		Rohr Nr. 2.	
t	K. G.	*t*	K. G.
40°	0·65 ± 0·01	40°	0·69 ± 0·00
35°	0·95 ± 0·01	35°	0·94 ± 0·00
31°	1·06 ± 0·00	31·5°	1·01 ± 0·00
27°	1·09 ± 0·01	27·5°	1·00 ± 0·00
23°	1·03 ± 0·00	25°	0·99 ± 0·00
15°	0·83 ± 0·01	15°	0·71 ± 0·00

[1]) Nach Beilstein II, 358: Schmelzpunkt 46°.

Aus der graphischen Darstellung, Fig. 5, ist zu ersehen, dass auch bei diesem Stoffe bei Verringerung des Lumendiameters von 4·0—2·0 mm das Maximum um 4·5° zu höhern Temperaturen verschoben ist, von 27—31·5°, und gleichzeitig die Ordinate des Maximums sich um 7% verringert hat.

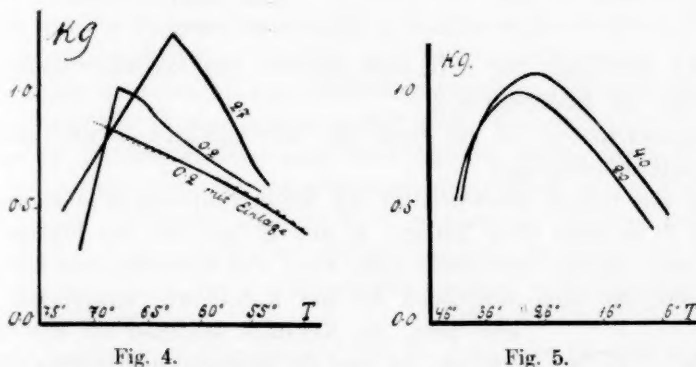


Fig. 4. Fig. 5.

Eine Kupferdrahteinlage änderte die Lage des Maximums nur unbedeutend, die eventuelle Verschiebung liegt im Bereich der Beobachtungsfehler. Doch lässt sich nichtdestoweniger behaupten, dass im steigenden Ast der K. G.-Kurve die Kupferdrahteinlage ein wenig die K. G. steigert, im fallenden Ast dagegen die K. G. vermindert.

5. Orthophosphorsäure. Das Präparat hatte den Schmelzp. 36·6°. Bei mehrmaliger Bestimmung der K. G. des Präparates bei 19° erwies es sich, dass für diese Temperatur die K. G. zwei sehr verschiedene Werte hat. Eine genauere Untersuchung dieser Eigentümlichkeit bestätigte die Dimorphie der Orthophosphorsäure. Wenn die Badtemperatur langsam gesteigert wurde, so schmelzen die durchsichtigen Krystalle bei 36·6° und die milchweissen Krystalle bei 41°. Daraus lässt sich auch die Verschiedenheit der für den Schmelzp. von Berthelot und J. Thomsen gefundenen Werte erklären: offenbar bezieht sich Berthelots Schmelzp., 41·75°[1], auf die Modifikation 1 und Thomsens Wert, 38·6°[2], auf die 2.

Die erste Modifikation ist bei niedern Temperaturen höchst labil und geht bald in die 2 über. Die K. G. der Orthophosphorsäure wurde in einem Rohr von 2·0 mm Lumendiameter und 1·0 mm Wandstärke bestimmt.

---

[1] Landolt-Börnstein, Tabellen S. 152.
[2] Thermochemische Untersuchungen II, 210.

Tabelle 7.

Modifikation 2 (Schmelzpunkt 36·6°).

t	K. G.
19°	0·22 ± 0·01
14°	0·76 + 0·02
12°	1·09 ± 0·02
9°	0·80 + 0·00
0°	0·46 ± 0·00

Das Maximum der K.G. liegt bei 12° und um 24·6° unter dem Schmelzp. der Modifikation 2.

Bemerkenswert ist die Form der Krystallisationsgrenze im Rohr mit Kupferdrahteinlage.

In Fig. 6 sind Längsschnitte der Krystallisationsgrenze abgebildet. A und B im Rohr ohne Einlage, A_1 und B_1 im Rohr mit Einlage. Im Rohr ohne Einlage entwickeln sich, wenn die Krystallisation bei Temperaturen, die dem steigenden Ast der K.G.-Kurve entsprechen, vor sich geht, die Krystalle schneller an den Rohrwänden, da hier die Krystallisationswärme schneller abfliesst, als in innern Teilen des Rohres. Daher ist der Meniskus konkav zur Schmelze, Fig. A. Geht die Krystallisation bei Temperaturen unterhalb des Maximums der K.G. vor sich, so ändert sich die Gestalt des Meniskus: derselbe wird konvex zur Schmelze, Fig. B, weil in den mittlern Schichten die Temperatur wegen des geringern Wärmeabflusses höher ist als in den peripheren Schichten. Die Einführung eines Drahtes ins Rohr bewirkt eine Beschleunigung der Wärmeabfuhr von den zentralen Teilen der Schmelze, und deshalb werden bei Temperaturen des steigenden Astes der K.G.-Kurve vor Erreichung des Maximums die Krystalle um den Draht herum schneller wachsen als an den Rohrwänden: Meniskus A_1. Bei Temperaturen, die dem fallenden Ast der K.G.-Kurve entsprechen, wird der Meniskus wie in Fig. B_1. Beim Maximum ist der Meniskus flach.

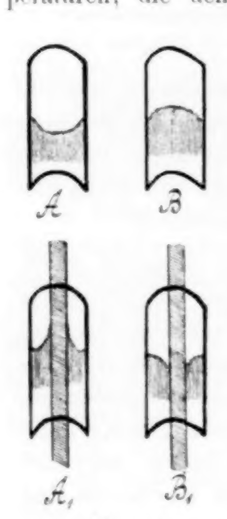


Fig. 6.

Wie bekannt[1]) ist nur für einen Wert der K.G., nämlich den der konstanten maximalen Geschwindigkeit, die zugehörige Temperatur bekannt. Alle andern Werte der K.G. beziehen sich auf unbekannte Temperaturen. (Auf dem fallenden Ast der Kurve der K.G. ist die

[1]) Diese Zeitschr. **24**, 152 (1897).

Temperatur an der Krystallisationsgrenze höher als die Badtemperatur; auf dem steigenden Ast der Kurve der K. G. ist die Temperatur an der Krystallisationsgrenze gleich der Schmelztemperatur, der Wärmeabfluss ist aber zu langsam, als dass die volle K. G. sich entwickeln könnte). Infolgedessen ist es nicht möglich, die wahre Abhängigkeit der K. G. von der Temperatur festzustellen. Versuche die Temperaturabhängigkeit der K. G. mit der Temperaturabhängigkeit anderer Eigenschaften, z. B. der Viskosität, zu vergleichen, können also nicht unternommen werden. H. Wilson[1]) hat versucht, eine Beziehung zwischen Viskosität und der K. G. aufzustellen. Dieser Versuch enthält vieles Bedenkliche, vor allem ist Herr H. Wilson darüber nicht klar, dass die Werte der K. G., mit denen er operiert, nicht die wahre Temperaturabhängigkeit der K. G. ergeben können. Er findet, dass die K. G. proportional der Unterkühlung und umgekehrt der Viskosität wächst, während die Erfahrung lehrt, dass die wahre K. G. mit der Temperatur abnimmt, nicht zunimmt, wie H. Wilson meint.

Aus Resultaten der Messungen der K. G., soweit sie bis jetzt bekannt sind, und ihrem Vergleich miteinander, ziehen wir folgende Schlüsse:

1. Die Kurve der K. G. in Abhängigkeit von der Temperatur hat bei Stoffen, die eine geringere K. G. haben, ein Maximum: bis 15—20°, unter dem Schmelzp. des Stoffes steigt sie ungefähr proportional der Unterkühlung bis zu einem Maximum und fällt bei weiterer Unterkühlung[2]).

2. Das Maximum der K. G. liegt, wenn es in Röhren von nahezu gleichem Lumen gemessen wird, in einem recht engen Temperaturintervall zwischen 15—20° Unterkühlung. Als Ausnahme wäre die Modifikation 1 des Salipyrins zu nennen:

	Unterkühlung dem Maximum entsprechend	Mittlere K. G. in mm/min.	Innerer Durchmesser
p-Nitrophenyl-milchsaures Keton	16·5°	1·53	1·4
Salipyrin 1	31·8°	1·83	4·0
„ 2	16·3°	2·97	4·0
Peucedanin	14·5°	1·41	2·7
Formanilid	19·5°	1·09	4·0
Orthophosphorsäure (2)	24·6°	1·09	2·0

3. Direkte Beobachtungen der Krystallisation und der Form des Meniskus weisen darauf hin, dass vor Erreichung des Maximums der K. G. ein Teil der unterkühlten Schmelze zwischen den Krystallen als solche verbleibt. Nach Erreichung des Maximums krystallisiert die

[1]) Phil. Mag. (5) **50**, 238 (1900).

[2]) Bogojawlensky, Diese Zeitschr. **27**, 600 (1898).

Schmelze vollständig oder fast vollständig. Der Maximalpunkt der K. G. entspricht somit dem horizontalen Teile der K. G.-Kurve bei Stoffen mit bedeutender K. G.[1]).

4. Beimengungen verringern die K. G. Der Einfluss von Beimengungen auf die K. G. ist in dem steigenden Ast der Kurve grösser als im fallenden.

5. Wenn die Rohrweite der U-Röhre verringert wird, so wird der Einfluss der Krystallisationswärme auf die K. G. kleiner, weshalb sich das Maximum zu höhern Temperaturen verschiebt.

6. Aus diesen Tatsachen folgt: dass, wenn einer Schmelze bei ihrer Krystallisation momentan die Krystallisationswärme isotherm entzogen würde, die lineare K. G. vom Schmelzpunkt an mit abnehmender Temperatur abnehmen würde. Es verhält sich also die K. G. in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur so, wie die andern Umwandlungsgeschwindigkeiten, wenn sie von dem Einfluss der Krystallisationswärme befreit wird.

Herrn Prof. Dr. G. Tammann, der mich mit seiner Erfahrung bei Abfassung dieser Arbeit unterstützte, sage ich meinen besten Dank.

[1]) G. Tammann, Journ. der russ. physik.-chem. Ges. (4) **34,** 143 (1902).

Dorpat, Dezember 1902.

Über den Begriff der unabhängigen Bestandteile.

Von

Rud. Wegscheider.

Für den Begriff der unabhängigen Bestandteile findet man fast in jedem Buch eine andere Definition. Man darf daraus vielleicht den Schluss ziehen, dass eine völlig befriedigende Begriffsbestimmung noch nicht gegeben worden ist.

Von den vorliegenden Definitionen ist ein Teil geradezu unrichtig (vermutlich, weil aus didaktischen Gründen Einfachheit für wichtiger gehalten wurde als Strenge). Das gilt für jene Definitionen, welche nur die Anzahl der zum Aufbau des Systems erforderlichen Stoffe oder Molekelarten als massgebend erklären. Diese stehen im Widerspruch mit der Tatsache, dass in einem bloss aus Calciumkarbonat aufgebauten System zwei unabhängige Bestandteile anzunehmen sind.

Definitionen, in denen verlangt wird, dass jede Phase des Systems aus den unabhängigen Bestandteilen zusammensetzbar sein soll, passen nicht auf die reziproken Salzpaare (z. B. KCl, $NaNO_3$, $NaCl$, KNO_3). Beim Umwandlungspunkt können alle vier festen Salze koexistieren. Wie man auch die drei unabhängigen Bestandteile wählen mag, jedenfalls kann nicht jede der vier festen Phasen aus den drei Bestandteilen zusammengesetzt werden. Wohl aber kann ihre Zusammensetzung durch die drei Bestandteile (eventuell unter Einführung negativer Vorzeichen) ausgedrückt werden.

Definitionen, die von den im System vorkommenden Elementen ausgehen, sind zu verwerfen, weil sie voraussetzen, dass der Umsatz immer bis zum Eintritt des stabilsten Zustandes fortschreitet, der bei Anwesenheit der betreffenden Elemente überhaupt möglich ist. Es wird hierbei nicht berücksichtigt, dass die unabhängigen Bestandteile bei Anwesenheit derselben Elemente je nach den unter den Versuchsbedingungen möglichen Reaktionen verschieden gewählt werden müssen.

Andere Definitionen, gegen die sachlich nichts einzuwenden ist, sind entweder zu abstrakt, indem sie nur die mathematischen Kriterien der unabhängigen Bestandteile in Worte kleiden, oder sie sind unübersichtlich, weil sie notwendige Merkmale nur in Form von Zusätzen zur

eigentlichen Definition bringen, oder sie sind auf die Betrachtung der im System auftretenden Molekelarten aufgebaût. In letzterm Umstand erblicke ich einen Mangel, da die Phasenregel von Annahmen über Molekeln völlig unabhängig ist.

Es dürfte daher nicht überflüssig sein, die Zahl der Definitionen noch um eine zu vermehren. Folgende Begriffsbestimmung scheint mir brauchbar:

Unabhängige Bestandteile sind jene Stoffe, welche notwendig und hinreichend sind, um unter den Versuchsbedingungen (d. h. innerhalb der in Betracht gezogenen Zeiten[1]), Mengenverhältnisse, Druck- und Temperaturgrenzen) 1. die Gleichgewichtszustände des Systems aufzubauen, und 2. beim Gleichgewicht die Zusammensetzung jeder einzelnen Phase auszudrücken.

Die in dieser Begriffsbestimmung verwendeten Merkmale sind (vielleicht mit einer Ausnahme) nicht neu; bei ihrer Aufstellung war nur die Absicht massgebend, eine zweckmässige (möglichst einfache und dabei doch ausreichende) Verbindung von Merkmalen zu geben.

Es scheint mir nicht überflüssig, über den Begriff der Stoffe[2]), welche zum Ausdruck der Zusammensetzung der Phasen verwendet werden, eine Bemerkung zu machen, die wohl auch für die in andern Definitionen vorkommenden Stoffe (Bestandteile, Komponenten) gilt. Der Begriff der unabhängigen Bestandteile fusst auf der Annahme, dass ein Stoff in verschiedenen Phasen auftreten kann. Der Umstand, dass zwei Phasen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur verschieden sind, genügt also nicht, um in ihnen verschiedene Stoffe anzunehmen. Der Unterschied zweier Phasen unter gleichen äussern Bedingungen kann entweder auf der Verschiedenheit der Zusammensetzung oder bei gleicher Zusammensetzung auf der Verschiedenheit der Natur der Phasen beruhen. Letzteres gilt für polymorphe Formen (z. B. rhombischer und monokliner Schwefel) und Stoffe in verschiedenen Aggregatzuständen (flüssiges und dampfförmiges Wasser). Zwei verschiedene Phasen sind also nur dann als verschieden zusammengesetzt zu betrachten, wenn sie unter den Versuchsbedingungen nicht in identische Phasen umgewandelt werden können; denn nur dann beruht ihre Verschiedenheit nicht auf der Natur der Phasen. Man bemerkt wohl, dass in die Wahl der unabhängigen Bestandteile eine erhebliche Anzahl von Beobachtungsergebnissen eingeht.

In der gegebenen Definition der unabhängigen Bestandteile ist viel-

[1]) Vergl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**[2], 461.

[2]) Vergl. Wegscheider, Monatshefte für Chemie **22**, 921 (1901).

leicht die Bezugnahme auf den Gleichgewichtszustand des Systems ein neues Merkmal. Diese Einschaltung hat zwei Gründe.

Eine notwendige Voraussetzung des heterogenen Gleichgewichts ist die Einstellung der homogenen Gleichgewichte für die unter den Versuchsbedingungen möglichen Reaktionen. Die Bedingungen des heterogenen Gleichgewichts hängen daher nur von der Beschaffenheit der Phasen nach Eintritt der in Betracht kommenden homogenen Gleichgewichte ab. Die Zusammensetzung einer homogenen Phase wird aber durch eine kleinere Anzahl von Veränderlichen ausgedrückt, wenn die homogenen Gleichgewichte sich eingestellt haben, als vorher; denn durch jede Gleichgewichtsbedingung wird eine Veränderliche weggeschafft[1]).

Ein zweiter Grund für die erwähnte Einschaltung ist der, dass das heterogene Gleichgewicht nicht von Phasen abhängt, die beim Gleichgewicht nicht bestehen können. Z. B. braucht man bei einem aus äquivalenten Mengen von Calcium und Sauerstoff, ferner aus Calciumkarbonat und Kohlendioxyd bei 700° zusammengesetzten System sowohl zum Aufbau, als für den Ausdruck der Zusammensetzung der Phasen im allgemeinen drei Stoffe. Beim Gleichgewicht verschwindet aber die Calciumphase zusammen mit dem freien Sauerstoff; dann genügen zwei Stoffe, und nur diese bestimmen die Art des heterogenen Gleichgewichts.

Im übrigen sei zur Begründung der Definition nur folgendes bemerkt. Die Möglichkeit, die Potentiale der Phasen als Funktionen der unabhängigen Bestandteile auszudrücken, ist gegeben, sobald ihre Zusammensetzung durch diese Bestandteile ausdrückbar ist; es ist nicht nötig, dass jede Phase für sich wirklich aus diesen Bestandteilen zusammengesetzt werden kann. Dagegen muss die Forderung der Zusammensetzbarkeit aus den Bestandteilen für das System als ganzes gestellt werden. Denn die Wahl der unabhängigen Bestandteile hängt von den möglichen Zusammensetzungen der Phasen, letztere aber von den im System unter den Versuchsbedingungen möglichen Umsetzungen ab.

Unter Zugrundelegung der gegebenen Begriffsbestimmung wird es wohl nicht nötig sein, gewisse, von Roozeboom[2]) besprochene Fälle als Einschränkungen der Phasenregel aufzufassen.

---

[1]) Vergl. das nachfolgende Beispiel 4.

[2]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre. 1. Heft, S. 34. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1901.

Beispiele.

1. NH_4Cl. *α*. Ohne Überschuss eines der Dissociationsprodukte. Das System lässt sich aus NH_4Cl aufbauen, die Zusammensetzung jeder Phase durch NH_4Cl ausdrücken. *β*. Bei Überschuss eines Dissociationsproduktes. Sowohl zum Aufbau des Systems als zur Angabe der Zusammensetzung der Gasphase sind zwei Bestandteile nötig.

2. Dissociation des $CaCO_3$ (ohne Überschuss eines der Zerfallsprodukte). Das System lässt sich aus einem Stoff aufbauen. Aber um die Zusammensetzung jeder Phase auszudrücken, sind zwei Stoffe nötig (z. B. CaO und CO_2), daher zwei Bestandteile. Kommt die Dissociation unter den Versuchsbedingungen nicht in Betracht (z. B. beim Gleichgewicht mit Wasser bei niederer Temperatur), so bildet $CaCO_3$ nur einen Bestandteil.

3. Reziproke Salzpaare in wässeriger Lösung. Der Aufbau des Systems kann beispielsweise aus KCl, $NaCl$, $NaNO_3$ und H_2O erfolgen. Die Zusammensetzung der festen Phase KNO_3 lässt sich durch $KCl + NaNO_3 - NaCl$ darstellen. Da die vier zum Aufbau nötigen Stoffe auch zur Darstellung der Zusammensetzung jeder Phase ausreichen, hat man vier unabhängige Bestandteile.

4. Gefrierpunkt eines Gemisches von Wasser, Alkohol, Essigsäure und Essigester (oder andere Gleichgewichte, bei denen die Geschwindigkeit der Esterbildung vernachlässigt werden kann). Während der kurzen Dauer der Gefrierpunktsbestimmung tritt keine merkliche chemische Umsetzung ein. Daher sind sowohl zum Aufbau des Systems unter den Versuchsbedingungen, als zur Angabe der Zusammensetzung der Phasen vier Bestandteile nötig.

Dasselbe System hat drei Bestandteile, wenn sich während der Beobachtungsdauer das Esterbildungsgleichgewicht einstellt. Unter diesen Bedingungen lässt sich das System aus drei Bestandteilen herstellen. Diese genügen auch zur Darstellung der Zusammensetzung jeder Phase, und zwar bei Phasen von veränderlicher Zusammensetzung infolge der Bedingung für das homogene Gleichgewicht, bei Phasen von konstanter Zusammensetzung (die hier praktisch nicht in Betracht kommen) infolge der stöchiometrischen Beziehung Säure + Alkohol = Ester + Wasser (ähnlich wie bei reziproken Salzpaaren).

Man sieht zugleich, dass die Zusammensetzung einer Phase von veränderlicher Zusammensetzung bei diesem Beispiel keinesfalls durch drei Bestandteile ausgedrückt werden kann, solange das homogene Gleichgewicht sich nicht eingestellt hat. Daher ist die Einfügung der Worte „beim Gleichgewicht“ in die Definition der unabhängigen Bestandteile nötig.

5. Kryohydratischer Punkt eines unzersetzt löslichen Doppelsalzes[1]). Der Aufbau des Systems und die Angabe der Zusammensetzung jeder Phase ist mit Hilfe der Stoffe Wasser und Doppelsalz möglich. Daher tritt bei vier Phasen ein singulärer Punkt, bei drei Phasen ein vollständiges Gleichgewicht auf.

[1]) Schreinemakers, Diese Zeitschr. **12**, 87 (1893).

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

Zur Kenntnis der Phasenregel.

Von

Rud. Wegscheider.

(Mit 1 Figur im Text.)

van't Hoff hat darauf aufmerksam gemacht[1]), dass bei gesättigten Lösungen von Natriumchlorat die Phasenregel nicht erfüllt ist, da vier Phasen (Gas, Lösung und die beiden drehenden Formen des festen Salzes) ein vollständiges Gleichgewicht statt eines singulären Punktes ergeben. Er bemerkt hierzu: „Die Erklärung für diese Abweichung von der Phasenregel lässt sich nach einer Bemerkung von Nernst vielleicht darin finden, dass die Phasenregel thermodynamisch abgeleitet ist, und man daher nur thermodynamisch verschiedene Körper als getrennte Phasen betrachten kann. Die optischen Isomeren haben jedoch wahrscheinlich gleichen Energieinhalt und sind daher als thermodynamisch identisch zu bezeichnen".

In der Tat handelt es sich hier um eine Erscheinung, deren Sonderstellung durch das Auftreten thermodynamisch gleicher Phasen bedingt ist. Im folgenden will ich zeigen, dass die Phasenlehre auch solche Phasen als getrennte Phasen betrachten kann, und wie dann die Phasenregel abzuändern ist. Zugleich wird sich ergeben, dass die Anomalie nur auftritt, wenn die optischen Antipoden als ein unabhängiger Bestandteil betrachtet werden können, nicht aber, wenn sie zwei unabhängige Bestandteile bilden.

1. Die gewöhnliche Ableitung der Phasenregel.

Die Phasenregel ergibt sich bekanntlich aus folgenden Erwägungen. Enthält ein System α unabhängige Bestandteile und β Phasen, und herrscht an allen Stellen desselben gleicher Druck und gleiche Temperatur, so wird der Zustand des Systems (mit Ausnahme der Gesamtmassen der einzelnen Phasen) bestimmt durch $\beta(\alpha - 1) + 2$ innere[2])

[1]) Chemiker-Zeitung (Cöthen) **26**, 1172 (Nr. 98, 6. Dezbr. 1902).

[2]) Planck, Vorlesungen über Thermodynamik, S. 168. Leipzig, Veit & Co. 1897.

Veränderliche. Die Gleichgewichtsbedingung ist, dass das Potential eines jeden unabhängigen Bestandteiles in allen Phasen den gleichen Wert hat[1]. Diese Gleichgewichtsbedingung wird durch $\alpha(\beta-1)$ unabhängige Gleichungen ausgedrückt, welche ausser Konstanten nur die innern Veränderlichen enthalten. Demgemäss sind für das Gleichgewicht bestimmte Beziehungen zwischen den innern Veränderlichen erforderlich. Die Phasenregel ergibt sich aus dem Satz, dass die Zahl der innern Veränderlichen nicht kleiner sein kann als die Zahl der zu ihrer Bestimmung dienenden unabhängigen Gleichungen. Daraus folgt $\beta \leqq \alpha + 2$. Die Zahl der Freiheiten des Systems ergibt sich als Differenz zwischen der Zahl der Veränderlichen und der unabhängigen Gleichungen zu $F = \alpha - \beta + 2$.

Dass diese Ableitung der Phasenregel beim Auftreten thermodynamisch gleicher Phasen ungültig wird, ist leicht einzusehen, wenn man sie in etwas anderer Form durchführt.

Betrachten wir zunächst zwei thermodynamisch verschiedene Phasen. Die voneinander unabhängigen Konzentrationen der unabhängigen Bestandteile seien in der ersten Phase $c_1', c_2', \ldots c_{\alpha-1}'$ (c_α' ist bereits durch die übrigen Konzentrationen, sowie durch den Druck p und die Temperatur T bestimmt), in der zweiten Phase $c_1'', c_2'', \ldots c_{\alpha-1}''$. Für das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Phasen hat man α Bedingungsgleichungen von der Form $f(p, T, c_1', c_2' \ldots c_{\alpha-1}') = \varphi(p, T, c_1'', c_2'', \ldots c_{\alpha-1}'')$. Man kann $\alpha - 1$ dieser Gleichungen verwenden, um $c_1'', c_2'' \ldots c_{\alpha-1}''$ durch $p, T, c_1', c_2' \ldots c_{\alpha-1}'$ auszudrücken. Ist die unbenutzt gebliebene Gleichung von den andern unabhängig, so wird sie durch Einführung der gefundenen Werte von $c_1'', c_2'' \ldots c_{\alpha-1}''$ in eine Gleichung $\psi(p, T, c_1', c_2' \ldots c_{\alpha-1}') = 0$ übergehen.

Hierdurch ist die Aufgabe, $\beta(\alpha-1)+2$ unabhängige Veränderliche aus $\alpha(\beta-1)$ Gleichungen zu bestimmen, zurückgeführt auf die Aufgabe, $(\beta-1)(\alpha-1)+2$ Veränderliche aus $\alpha(\beta-1)-(\alpha-1)$ Gleichungen zu bestimmen. Hat man in dieser Weise die Konzentrationen von n Phasen durch die Konzentrationen der andern Phasen, sowie von p und T ausgedrückt, so erübrigen $(\beta-n)(\alpha-1)+2$ Veränderliche und $\alpha(\beta-1)-n(\alpha-1)$ Gleichungen. Sind auf diese Weise alle Konzentrationen, mit Ausnahme derjenigen einer Phase, wegge-

[1] Roozeboom (Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkt der Phasenlehre, S. 25. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1901) macht, anknüpfend an eine Bemerkung von Gibbs, die zweckmässige Einschränkung „in allen Phasen, worin die Komponente vorkommt". Hierdurch wird der Erfahrungstatsache Rechnung getragen, dass nicht alle Bestandteile in allen Phasen vorkommen.

schafft, so ist $n = \beta - 1$. Man hat dann $\alpha + 1$ Veränderliche und $\beta - 1$ Gleichungen, woraus sich in üblicher Weise die Phasenregel ergibt.

2. Behandlung thermodynamisch gleicher Phasen.

Phasen, welche aus denselben unabhängigen Bestandteilen bestehen, und deren Volumen und innere Energie für die Masseneinheit in gleicher Weise von Temperatur, Druck und chemischer Zusammensetzung abhängt, sollen thermodynamisch gleiche Phasen genannt werden.

Nunmehr soll die Voraussetzung gemacht werden, dass in dem System thermodynamisch gleiche Phasen auftreten. Diese Phasen haben notwendig bei gleichem Druck, gleicher Temperatur und gleicher Zusammensetzung gleiche Entropie und gleiches Potential (bezw. gleichen Wert der Planckschen Funktion Φ). D. h. die Potentiale (oder die Φ) sind für diese Phasen gleiche Funktionen von p, T und den Veränderlichen, welche die Zusammensetzung ausdrücken. Die Potentiale der unabhängigen Bestandteile sind nun die partiellen Differentialquotienten der Potentiale der Phasen, genommen nach den Massen der unabhängigen Bestandteile. Da die Potentiale der beiden betrachteten Phasen identische Funktionen sind und nach denselben Veränderlichen differenziert werden, sind auch die Potentiale der unabhängigen Bestandteile in thermodynamisch gleichen Phasen gleiche Funktionen von p, T und $\alpha - 1$ unabhängigen Konzentrationen.

Zwischen zwei thermodynamisch gleichen Phasen hat man daher α Gleichgewichtsbedingungen von der Form $f(p, T, c_1', c_2' \ldots c_{\alpha-1}') = f(p, T, c_1'', c_2'' \ldots c_{\alpha-1}'')$. Man sieht sofort, dass in diesem Fall alle α Bedingungsgleichungen durch $c_1' = c_1''$, $c_2' = c_2'' \ldots c_{\alpha-1}' = c_{\alpha-1}''$ befriedigt werden; es machen also jene Werte der $\alpha - 1$ Zusammensetzungsvariablen der Phase ″, welche $\alpha - 1$ Gleichungen befriedigen, zugleich die letzte Gleichung zu einer Identität. Wenn man also die Veränderlichen der Phase ″ eliminiert, so verschwinden bei thermodynamisch gleichen Phasen nicht $\alpha - 1$, sondern α Gleichungen. Hierdurch ist die Zahl der Veränderlichen wieder auf $(\beta - 1)(\alpha - 1) + 2$, die Zahl der Gleichungen dagegen auf $\alpha(\beta - 1) - \alpha$ reduziert. Ist die Zahl der thermodynamisch verschiedenen Phasen β', so kann man in dieser Weise die Veränderlichen von $\beta - \beta'$ Phasen wegschaffen, wodurch $\beta'(\alpha - 1) + 2$ Veränderliche und $\alpha(\beta' - 1)$ Gleichungen übrig bleiben. Hieraus ergibt sich für die Phasenregel wie gewöhnlich $\beta' < \alpha + 2$. Entsprechend der Bemerkung von Nernst bleibt also die

Phasenregel gültig, wenn man Phasen, welche nach der von mir gegebenen Definition als thermodynamisch gleiche zu bezeichnen sind, als eine Phase zählt.

Die Zahl der koexistierenden thermodynamisch gleichen Phasen wird von der Thermodynamik völlig unbestimmt gelassen. Es ist daher zulässig, eine durchaus einheitliche Phase als ein Aggregat beliebig vieler thermodynamisch gleicher Phasen zu betrachten.

3. Andere denkbare Abweichungen von der Phasenregel.

Die Betrachtungen des vorhergehenden Abschnittes zeigen, dass die bei der gewöhnlichen Ableitung der Phasenregel als unabhängig vorausgesetzten Bedingungsgleichungen nicht in allen Fällen wirklich unabhängig sind. Es kann daher die Frage aufgeworfen werden, ob nicht auch thermodynamisch verschiedene Phasen denkbar sind, welche Abweichungen von der Phasenregel bedingen. Ich glaube, dass diese Frage nicht unbedingt verneint werden kann.

Beispielsweise scheint die Annahme möglich, dass sich entsprechend der nebenstehenden Figur die Dampfspannungskurven dreier polymorphen Formen eines Stoffes (oder die von zwei festen Formen und der Schmelze) in einem Punkt schneiden können. Denn durch Höherrücken der Kurve II erhält man den Fall der Monotropie, wenn II und III sich auf feste Formen, I auf die Schmelze beziehen; Tieferrücken der Kurve II ergibt den Fall der Enantiotropie. Soviel ich es übersehe, liegt kein Grund vor, warum gerade die gezeichnete Kurvenlage, welche den Übergang zwischen diesen beiden Fällen bildet, unmöglich sein sollte.

In diesem Fall ist bei einem unabhängigen Bestandteil ein Quadrupelpunkt möglich (drei feste Formen und Dampf oder zwei feste Formen, Schmelze und Dampf). Da die Zusammensetzung aller Phasen unveränderlich ist, hat man drei Gleichgewichtsbedingungen von der Form $f_1(p, T) = f_2(p, T) = f_3(p, T) = f_4(p, T)$. Die Gleichungen enthalten ausser p und T nur Konstante, die von der Natur der Phasen abhängen. Sollen die drei Gleichungen durch bestimmte Werte von p und T befriedigt werden, so muss zwischen ihren Konstanten eine bestimmte Beziehung bestehen.

Ob man einen solchen Fall wirklich finden wird, ist sehr zweifelhaft. Denn erstens wird das Zutreffen einer derartigen Beziehung zwischen

den Konstanten ein seltener Zufall sein, und zweitens ist die Auffindung eines solchen Quadrupelpunktes durch den Umstand fast unmöglich gemacht, dass die Phase II überhaupt nur bei diesem Quadrupelpunkt stabil ist.

Wir kommen also zu einem Ergebnis, welches ganz dem Ausspruch von Gibbs[1]) entspricht: „Es ist völlig unwahrscheinlich, dass es vier koexistente Phasen eines einfachen Stoffes gibt". Aber immerhin wird man im allgemeinen gut tun, nicht ganz darauf zu vergessen, dass Gibbs eine Phasenzahl, welche die Zahl der unabhängigen Bestandteile um mehr als zwei übertrifft, nicht als unmöglich, sondern nur als unwahrscheinlich bezeichnet hat.

4. Die Phasenregel beim Auftreten thermodynamisch gleicher Phasen.

Nach der Abschweifung des 3. Abschnittes kehren wir zur Behandlung thermodynamisch gleicher Phasen zurück.

Man wird thermodynamisch gleiche Phasen nur dann als verschiedene Phasen zählen, wenn sie sich durch irgend eine Eigenschaft unterscheiden. Die Verschiedenheit derartiger Phasen beim Gleichgewicht wird durch die Veränderlichen p, T und die Zusammensetzungsverhältnisse (man kann diese Veränderlichen thermodynamische Veränderliche nennen) nicht ausgedrückt. Man muss daher ausserdem Veränderliche einführen, welche sich auf die die Unterscheidung begründende Eigenschaft (z. B. das optische Drehvermögen) beziehen[2]). Dann treten für jede Phase zu den thermodynamischen Veränderlichen noch eine (oder unter Umständen auch mehrere) andere unabhängige Veränderliche hinzu.

Zu ihrer Bestimmung stehen die Gleichungen zur Verfügung, welche die Abhängigkeit dieser Veränderlichen von p, T und der Zusammensetzung der Phase angeben; für thermodynamisch verschiedene Phasen sind diese Gleichungen verschieden, da ja alle Eigenschaften von der Natur der Phase (Formart, Lösungsmittel u. s. w.) abhängen.

Ausserdem müssen diese Gleichungen notwendig Parameter enthalten, welche auch für thermodynamisch gleiche Phasen verschieden sind; sonst könnten ja Phasen von gleicher Zusammensetzung bei gleichem Druck und gleicher Temperatur sich überhaupt nicht unterscheiden.

[1]) Gibbs, Thermodynamische Studien, übersetzt von W. Ostwald, S. 116. Leipzig, W. Engelmann 1892.

[2]) Auch die Lage im Raum kann wohl als eine Eigenschaft betrachtet werden, durch die sich thermodynamisch gleiche Phasen unterscheiden.

Demgemäss vermehrt sich bei Berücksichtigung nicht thermodynamischer Veränderlicher die Zahl der Bedingungsgleichungen und die Zahl der Veränderlichen in gleichem Masse, so dass hierdurch die Zahl der Freiheiten nicht geändert wird. Die Anzahl der koexistierenden thermodynamisch gleichen Phasen hängt von der Natur der Parameter ab, welche die Verschiedenheit dieser Phasen begründen.

Die Formulierung der Phasenregel bei Berücksichtigung des Auftretens thermodynamisch gleicher Phasen ergibt sich aus folgendem. Man habe β Phasen, unter denen sich ν Gruppen von thermodynamisch gleichen Phasen befinden; die ν Gruppen sollen zusammen n Phasen enthalten. Dann ist die Zahl der thermodynamisch verschiedenen Phasen $\beta' = \beta - n + \nu$. Durch Einführung dieses Wertes in die für thermodynamisch verschiedene Phasen gültige Formel erhält man:

$$\beta \leq \alpha + 2 + n - \nu. \qquad (1)$$

Die Zahl der Freiheiten ist:

$$F = \alpha - \beta + 2 + n - \nu. \qquad (2)$$

Beispielsweise ergibt sich unter der bei der optischen Isomerie zutreffenden Voraussetzung, dass für jede Phase ausser den thermodynamischen Veränderlichen nur eine weitere zu berücksichtigen ist, die Zahl der unabhängigen Veränderlichen aus dem Umstand, dass zu den thermodynamischen Veränderlichen noch β andere hinzutreten, zu $\alpha\beta + 2$. Die Zahl der Bedingungsgleichungen folgt aus nachstehender Überlegung. Wären die β Phasen thermodynamisch verschieden, so hätte man $\alpha(\beta - 1)$ thermodynamische Bedingungsgleichungen. Für jede der $n - \nu$ Phasen, welche ausgeschieden werden müssen, wenn nur die thermodynamisch verschiedenen berücksichtigt werden, fällt aber eine Bedingungsgleichung als von den übrigen abhängig weg[1]. Anderseits kommen β nicht thermodynamische Bedingungsgleichungen hinzu. Man hat daher $\alpha(\beta - 1) - n + \nu + \beta$ unabhängige Gleichungen. Hieraus folgen obige Formeln.

Es gelten daher folgende Sätze:

1. Treten in einem System beim Gleichgewichte thermodynamisch (d. h. in Bezug auf die darin enthaltenen unabhängigen Bestandteile und auf die Abhängigkeit des Volumens und der innern Energie von Temperatur, Druck und Zusammensetzung) gleiche, aber in andern Eigenschaften verschiedene Phasen auf, so wird dadurch die Höchstzahl der nebeneinander existenzfähigen Phasen vergrössert. Der mögliche Phasenzuwachs wird durch die Thermodynamik nicht bestimmt.

[1]) Siehe den 2. Abschnitt dieser Mitteilung.

2. Die Zahl der koexistierenden thermodynamisch verschiedenen Phasen und die Freiheit des Systems wird durch das Auftreten thermodynamisch gleicher Phasen nicht beeinflusst.

Beispiele.

1. $NaClO_3$ allein; ferner soll nur eine Gruppe von thermodynamisch gleichen Phasen auftreten. Daher $\alpha = 1$, $\nu = 1$, $\beta \leq 2 + n$. n bleibt unbestimmt. Erfahrungsgemäss ist $n = 2$ (rechts- und linksdrehende Krystalle). Es steht thermodynamisch nichts im Wege, dass daneben noch inaktive Krystalle auftreten, wenn sie thermodynamisch mit den drehenden Krystallen gleich sind (insbesondere z. B. gleiche Dichte besitzen).

Für $n = 2$ ist β höchtens 4 (zwei feste Formen, Schmelze, Dampf). Fällt eine der beiden drehenden Formen weg, so wird $\beta = 3$ und wegen $n = 1$ $F = 0$. Fällt dagegen die flüssige oder die Dampfphase weg, so ist $\beta = 3$, aber wegen $n = 2$ $F = 1$.

2. $NaClO_3$ und H_2O. $\alpha = 2$. Wie früher soll $\nu = 1$ und $n = 2$ gesetzt werden. Dann ist höchstens $\beta = 5$ (zwei Arten drehender $NaClO_3$-Krystalle, Eis, Lösung, Dampf), $F = 0$. Durch Wegfall einer der beiden drehenden Formen des $NaClO_3$ entsteht keine Freiheit, da sowohl β als $n - \nu$ um eins kleiner werden. Fällt dagegen irgend eine andere Phase aus, so entsteht eine Freiheit, da wohl β, aber nicht $n - \nu$ kleiner wird.

3. Optische, auch im flüssigen Zustande drehende Antipoden. Damit optische Antipoden als ein unabhängiger Bestandteil aufgefasst werden können, müssen zwei Bedingungen[1]) erfüllt sein.

A. Der Gleichgewichtszustand des Systems muss sich hinsichtlich der Antipoden aus einem Stoff aufbauen lassen. Das trifft nur zu, wenn zum Aufbau des Systems der Racemkörper genügt (also bei äquivalenten Mengen der Antipoden), oder wenn Autoracemisierung eintritt (dann führt jeder der Antipoden zum gleichen Endzustand).

B. Die Zusammensetzung jeder beim Gleichgewicht auftretenden Phase muss hinsichtlich der Antipoden durch einen Stoff ausdrückbar sein. Dazu ist jedenfalls nötig, dass jede Phase des Systems beim Gleichgewicht die Antipoden in einem unveränderlichen Verhältnis enthält; wäre das Verhältnis der Konzentrationen der Antipoden veränderlich, so könnte das selbstverständlich nur dadurch zum Ausdruck gebracht werden, dass man beide Antipoden als Bestandteile wählt. Treten die Krystalle der optischen Antipoden als getrennte Phasen auf, so ist ausserdem erforderlich, dass die festen Antipoden als ein Stoff betrachtet werden dürfen (denn sonst braucht man ja für jede der beiden Phasen einen anderen Stoff zur Darstellung der Zusammensetzung). Als ein Stoff dürfen sie betrachtet werden, wenn sie in identische Phasen verwandelt werden können, wenn also ihre Schmelzen und Lösungen identisch sind. Das trifft nur im Falle der Autoracemisierung zu, aber nicht bei äquivalenten Mengen ohne Autoracemisierung; im letztern Falle sind ja die Schmelzen der beiden festen Antipoden verschieden.

Demgemäss sind die Antipoden nur dann als ein unabhängiger Bestandteil zu

[1]) Vergl. die Definition der unabhängigen Bestandteile in der vorhergehenden Mitteilung.

betrachten, wenn Autoracemisierung eintritt, oder wenn nur optisch inaktive Phasen auftreten; im letztern Fall ist der Racemkörper der unabhängige Bestandteil.

Die Antipoden können daher nur in einem System mit Autoracemisierung thermodynamisch gleiche Phasen bilden; denn nur in diesem Fall enthalten sie denselben unabhängigen Bestandteil.

Bei Abwesenheit anderer Stoffe hat man dann $\alpha = 1$, $\nu = 1$, $n = 2$ (die racemische Form ist thermodynamisch verschieden von den drehenden festen Formen), daher höchstens $\beta = 4$ (die beiden drehenden festen Formen und zwei weitere Phasen, z. B. Schmelze, Dampf, oder racemische Krystalle, Dampf). Auch hier entsteht durch den Wegfall der einen drehenden festen Phase keine Freiheit.

Das zuletzt Gesagte gilt nur für den Fall der Autoracemisierung. In andern Fällen gilt, wie im nächsten Abschnitt gezeigt wird, die gewöhnliche Phasenregel: und zwar hat man einen Bestandteil, wenn die Antipoden in allen Phasen in äquivalenten Mengen auftreten (Racemkörper, Schmelze, Dampf), sonst zwei Bestandteile.

5. Behandlung thermodynamisch gleicher Bestandteile.

Als thermodynamisch gleiche unabhängige Bestandteile will ich jene unabhängigen Bestandteile bezeichnen, welche Volumen und innere Energie, daher auch Entropie und Potential jeder im System auftretenden Phase in gleicher Weise beeinflussen. Die Potentiale der Phasen sind dann von den Massen der thermodynamisch gleichen Bestandteile in gleicher Weise abhängig. Für die Potentiale der thermodynamisch gleichen Bestandteile in derselben Phase folgt daraus nur, dass sie ineinander übergehen, wenn man die Konzentrationen dieser beiden Bestandteile vertauscht. Die sämtlichen Gleichgewichtsbedingungen sind also in Bezug auf thermodynamisch gleiche Bestandteile so beschaffen, dass sie ungeändert bleiben, wenn man in allen Phasen die Konzentrationen dieser beiden Bestandteile vertauscht. Daraus folgt:

Wenn für bestimmte Werte der Konzentrationen Gleichgewicht besteht, so ist auch der durch Vertauschung der Konzentrationen zweier thermodynamisch gleicher unabhängiger Bestandteile in allen Phasen entstehende Zustand ein Gleichgewichtszustand.

Diese Symmetrie der Erscheinungen ist bei optischen Antipoden immer vorausgesetzt[1]) und durch die Beobachtungen bestätigt[2]) worden.

Dagegen fallen durch das Auftreten thermodynamisch gleicher unabhängigen Bestandteile weder Gleichgewichtsbedingungen, noch Veränderliche fort. Daher lässt sich der Satz aussprechen:

---

[1]) Siehe z. B. Roozeboom, Diese Zeitschr. **28**, 494 (1899).

[2]) Siehe z. B. Adriani, Diese Zeitschr. **33**, 453 (1900); **36**, 168 (1901).

Das Auftreten thermodynamisch gleicher unabhängiger Bestandteile ist auf die Form der Phasenregel ohne Einfluss.

Das steht mit der Erfahrung im Einklang. Hat man optische Antipoden in beliebigen Mengen, und tritt keine Autoracemisierung ein, so ist $\alpha = 2$, $\beta \leq 4$. Demgemäss hat das System: racemische Krystalle, eine drehende feste Phase, Schmelze, Dampf, keine Freiheit. Das Wegfallen irgend einer Phase (oder das Auftreten von Mischkrystallen statt der beiden erwähnten festen Phasen) schafft eine Freiheit. Die zweite drehende feste Phase tritt nicht gleichzeitig mit den vier genannten Phasen auf. Beide drehenden festen Phasen können nur dann gleichzeitig auftreten, wenn ausserdem nur zwei andere Phasen (z. B. Schmelze und Dampf, oder Racemkörper und Dampf) da sind; auch bei diesen singulären Punkten entsteht durch das Wegfallen irgend einer Phase (auch einer der aktiven Krystalle) eine Freiheit. Der Unterschied gegenüber dem Fall der Autoracemisierung (Beispiel 3 des vorigen Abschnittes) ist nicht zu verkennen.

Man hat also scharf zu unterscheiden zwischen den Fällen, wo die optischen Antipoden einen, und wo sie zwei unabhängige Bestandteile bilden. Nur wenn sie einen Bestandteil bilden, können rechts- und linksdrehende Krystalle bei Anwendung der gewöhnlichen Form der Phasenregel als eine Phase gezählt, d. h. als thermodynamisch identisch betrachtet werden.

Um das Verhalten der Potentiale beim Auftreten thermodynamisch gleicher Bestandteile klarer zu machen, will ich es noch für den Fall **verdünnter Lösungen** erörtern. Ich verwende dabei statt der Potentiale die Plancksche Funktion Φ und schliesse mich in den Bezeichnungen den „Vorlesungen über Thermodynamik“[1]) dieses Autors an.

Das System soll zwei thermodynamisch gleiche unabhängige Bestandteile enthalten; daneben können noch andere Bestandteile vorkommen. Ferner soll jeder der thermodynamisch gleichen Bestandteile nur je eine Molekelart bilden. Dann haben die Φ der Phasen die Form:

$$n_1'(\varphi' - Rlc_1') + n_2'(\varphi' - Rlc_2') + n_3'(\varphi_3' - Rlc_3') + \dots$$
$$n_1''(\varphi'' - Rlc_1'') + n_2''(\varphi'' - Rlc_2'') + n_3''(\varphi_3'' - Rlc_3'') + \dots$$
. . . .

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die beiden thermodynamisch gleichen Bestandteile, die Indizes $'$, $''$ ... auf die Phasen. Die n sind die in den Phasen enthaltenen Mengen in Molen, die c sind die numerischen Konzentrationen oder Molenbrüche $\left(\text{z. B. } c_1' = \dfrac{n_1'}{n_1' + n_2' + n_3' + \dots}\right)$,

[1]) Leipzig, Veit & Co. 1897, S. 216.

die φ nur Funktion von T und p. Die φ der thermodynamisch gleichen Bestandteile sind in derselben Phase einander gleich, was in der Formel durch Weglassung der auf die Stoffe bezüglichen Indizes angedeutet ist.

Den Potentialen der Bestandteile entsprechen hier die Differentialquotienten der Φ nach den Bestandteilen. Für die thermodynamisch gleichen Bestandteile haben diese Differentialquotienten in der Phase ' die Werte $\varphi' - Rlc_1'$ und $\varphi' - Rlc_2'$, in der Phase '' $\varphi'' - Rlc_1''$ und $\varphi'' - Rlc_2''$ u. s. w. Die Gleichgewichtsbedingungen für diese Bestandteile sind daher:

$$\left.\begin{array}{l} \varphi' - Rlc_1' = \varphi'' - Rlc_1'' = \ldots \\ \varphi' - Rlc_2' = \varphi'' - Rlc_2'' = \ldots \end{array}\right\}. \quad (3)$$

An diesen Gleichungen lassen sich alle allgemeinen Sätze erkennen, die in diesem Abschnitt ausgesprochen wurden. Die Potentiale der Bestandteile, bezw. die entsprechenden Differentialquotienten der Φ gehen ineinander über, wenn man die c_1 und c_2 vertauscht.

Herrscht zwischen den Phasen ' und '' Gleichgewicht für die Werte $c_1' = \alpha'$, $c_1'' = \alpha''$, $c_2' = \beta'$, $c_2'' = \beta''$, so herrscht auch Gleichgewicht für die Werte $c_1' = \beta'$, $c_1'' = \beta''$. $c_2' = \alpha'$, $c_2'' = \alpha''$. Denn wenn die erste Gruppe von Werten die Gleichgewichtsbedingungen befriedigt, gilt das gleiche auch für die zweite Gruppe.

Man sieht auch, dass durch Einführung thermodynamisch gleicher Bestandteile weder die Zahl der Veränderlichen, noch die der Gleichungen geändert wird. Der Unterschied gegen den Fall thermodynamisch verschiedener Bestandteile besteht nur darin, dass z. B. in den auf die Phase ' bezüglichen Gliedern statt der verschiedenen Grössen φ_1' und φ_2' die gleiche Grösse φ' auftritt. Die Veränderlichen c_1' und c_2' u. s. w. bleiben verschieden, da es sich nach der Annahme um unabhängige Bestandteile handelt, und diese beim Aufbau des Systems in wechselnden Mengen angewendet werden können. Dass die Zahl der Gleichgewichtsbedingungen durch das Identischwerden von φ_1' und φ_2', sowie von φ_1'' und φ_2'' nicht geändert wird, sieht man am deutlichsten, wenn man Systeme betrachtet, die nur die beiden thermodynamisch gleichen Bestandteile enthalten. Dann ist, $c_1' + c_2' = c_1'' + c_2'' = 1$, und man hat Gleichgewichtsbedingungen von der Form $\varphi' - Rlc_1' = \varphi'' - Rlc_1'' = \ldots$ und $\varphi' - Rl(1 - c_1') = \varphi'' - Rl(1 - c_1'') = \ldots$

Zusammenfassung.

1. Wenn in einem System zwei feste Phasen auftreten, die sich nur durch das Zeichen des Drehvermögens unterscheiden, so tritt eine Vermehrung der Phasenzahl gegenüber der durch die Phasenregel ge-

geforderten nur ein, wenn die optischen Antipoden als ein unabhängiger Bestandteil erscheinen. Letzteres trifft zu, wenn entweder der Stoff nur im krystallisierten Zustand Drehvermögen zeigt (z. B. beim $NaClO_3$), oder wenn er unter den Versuchsbedingungen Autoracemisierung erleidet. Bilden dagegen die optischen Antipoden zwei unabhängige Bestandteile, so gilt die gewöhnliche Phasenregel. Die beiden Fälle unterscheiden sich insbesondere auch dadurch, dass in Systemen, welche optische Antipoden als gesonderte feste Phasen enthalten, durch den Wegfall einer der beiden drehenden festen Phasen im zweiten Falle eine Freiheit entsteht, im ersten dagegen nicht.

2. Diese Verhältnisse werden in allgemeiner Form unter Einführung der Begriffe „thermodynamisch gleiche Phasen und Bestandteile" erörtert. Es wird gezeigt, dass nur thermodynamisch gleiche Phasen, aber nicht thermodynamisch gleiche Bestandteile eine Abänderung der Phasenregel bedingen.

3. Es wird die Frage erörtert, ob auch in andern Fällen die tatsächliche Phasenzahl grösser sein kann, als die durch die Phasenregel angegebene.

Wien, I. chemisches Universitätslaboratorium.

Über die Verdampfungswärme des Quecksilbers.

Von

W. Kurbatoff.

Die Verdampfungswärme des Quecksilbers wurde von Person[1]) nach der Methode der Verdampfung in sphäroidalem Zustande im Jahre 1846 bestimmt. Diese Methode kann jedoch nicht als zuverlässig betrachtet werden, da Person für eine andere hochsiedende Substanz, für Schwefel, 362 statt 47·5 Kal. fand; für das Quecksilber erhielt er 62 Kal. Nach Person wurden keine weitern Messungen der latenten Verdampfungswärme des Quecksilbers unternommen. Indessen war die Bestimmung dieser Grösse, sowohl für die vollkommenere Erforschung der Eigenschaften einer für die physikalische Praxis so wichtigen Substanz, als auch für die vollständigere Lösung der Frage nach der Association des Quecksilbers von grosser Wichtigkeit. Die Bedeutung dieser letztern Frage besteht darin, dass wir einerseits gewohnt sind, auf Grund der Form der Siedepunktskurve, der einfachen, fast linearen Formeln der Temperaturfunktionen, der Krystallisation ohne vorhergehendes Erstarren und der Versuche Kundts, die Teilchen des metallischen Quecksilbers als sehr einfach anzunehmen, und dass anderseits das Quecksilber in seinen Verbindungen leicht Komplexe bildet, und die Verbindungen selbst häufig polymorph sind (HgO rot und gelb). Neuerdings hat W. A. Kistjakowsky[2]) nach seiner Methode (Vereinfachung der Ramsayschen) das Molekulargewicht des flüssigen Quecksilbers bestimmt und gefunden, dass das Quecksilber nicht associiert ist. Seine Beweisführung (die Grösse der Kapillarkonstante ist Grunmach[3]) entnommen) enthält nur eine Annahme, und auch diese ist sehr wahrscheinlich, — nämlich die kritische Temperatur ist aus dem Vergleiche der Siedepunktskurven des Quecksilbers und des Fluorbenzols hergeleitet.

Für die Bestimmung der latenten Verdampfungswärme habe ich die Mischungsmethode als die einzig zuverlässige gewählt. Das Kalori-

[1]) Compt. rend. **17**, 498 (1843) und **23**, 524 (1846).

[2]) Journ. der russ chem. Ges. **34**, 87.

[3]) Drudes Ann. **3**, 666.

meter war aus Messing, hatte einen Inhalt von 3·5 kg und war mit einem Rührer versehen, welcher mittels eines Luftmotors in Bewegung gesetzt wurde. Das Quecksilber wurde aus einer Porzellanretorte (60—90 ccm Inhalt) destilliert, in deren Hals eine am andern Ende in eine senkrechte Kammer auslaufende Glasröhre eingeführt war. Aus dieser Kammer gelangte der Dampf durch eine ebenfalls senkrechte Röhre in den im Kalorimeter befindlichen Kühler. Diese Vorrichtung bewirkte, dass nur der Dampf in das Kalorimeter gelangen konnte, während die Flüssigkeit in die Retorte zurückfloss. Die Destillation war eine sehr rasche, 200—150 g in 15 Minuten, so dass die Temperatur um 3° stieg. Als Kühler diente eine oben mit einem Tubus versehene, 45 cm breite Glasröhre. Die Verbindung mit der Atmosphäre war durch eine Glasschlange hergestellt. Alle Verbindungsstellen der Retorte mit dem Glase, wie auch der Tubus waren mehrfach dicht mit Asbestschnur umwickelt. Da die gebundene Verdampfungswärme des Quecksilbers sehr gering ist, musste natürlich der Dampf sich auf den weniger erwärmten Asbestschichten verdichten. Das Kalorimeter war nach Berthelot mit einer Wasserhülle umgeben, der Destillationsapparat selbst mit Asbestschnur und Asbestwatte umhüllt. Da das Kalorimeter durch die Wärmestrahlung des Destillationsapparates erwärmt wurde, wurde die Grösse der Korrektion durch vier Versuche bestimmt und in Rechnung gebracht. Die Temperaturerhöhung betrug 3°, die maximale Korrektion der Erwärmung = 0·09°, d. h. der mögliche Fehler in der Korrektion würde 3% betragen, was auf das Endresultat keinen Einfluss haben würde. Zur Bestimmung der Gesamtwärme der Verdampfung wurden in dem Temperaturgebiet zwischen Siedetemperatur und Zimmertemperatur vier Versuche gemacht. In diesen Versuchen bedeutet Q den Wasserwert, Hg die Quantität des destillierten Quecksilbers, Θ die Siedetemperatur, B den Druck in mm, $T - t_0$ die Temperaturerhöhung des Kalorimeters, $T - t_{0\,\text{korr.}}$ dasselbe korrigiert auf die Erwärmung durch den Destillationsapparat.

Nr. 156. $Q = 3750$ g $Hg = 196·15$ g $T - t_0 = 4·3033°$ $T - t_{0\,\text{korr.}} = 4·2093$
$B = 760$ $\Theta = 358·1$

$$\int_{21.6}^{358.1} c\,dt + \varrho = 80·5 \text{ Kal.}$$

Nr. 150. $Q = 3694$ g $Hg = 170·68$ g $T - t_0 = 3·7586°$ $T - t_{0\,\text{korr.}} = 3·7313$
$B = 765·4$ $\Theta = 358·6$

$$\int_{21.3}^{358.6} c\,dt + \varrho = 80·8 \text{ Kal.}$$

Nr. 149. $Q = 3711$ g $Hg = 135{\cdot}4$ g $T - t_0 = 3{\cdot}015^{\circ}$ $T - t_{0\,korr.} = 2{\cdot}9210^{\circ}$
$B = 764{\cdot}7$ $\Theta = 358{\cdot}5^{\circ}$

$$\int_{21}^{358.5} c\,dt + \varrho = 80{\cdot}1 \text{ Kal.}$$

Nr. 148. $Q = 3756$ g $Hg = 155{\cdot}77$ g $T - t_0 = 3{\cdot}4025^{\circ}$ $T - t_{0\,korr.} = 3{\cdot}3185^{\circ}$
$B = 759$ $\Theta = 358$

$$\int_{21.4}^{358} c\,dt + \varrho = 80{\cdot}0 \text{ Kal.}$$

Die Wärmekapazität des Quecksilbers ist bis 250° von Winkelmann[1]), Milthaler[2]) und Naccari[3]) gut erforscht; es wäre jedoch unzulässig, die Grösse für das Intervall 358 — 20° extrapolieren zu wollen, und daher habe ich die Wärmekapazität für dieses Temperaturintervall bestimmt. Auch in diesem Falle bediente ich mich der Mischungsmethode. Das Quecksilber siedete in einer Porzellanretorte, in deren Hals eine als Kühler dienende Glasröhre eingeführt war, während in den Tubus ein Probiercylinder versenkt war. In diesen Probiercylinder war ein anderer hineingestellt, in den 70 — 100 g *Hg* eingegossen und ein hochgradiges Quecksilberthermometer versenkt wurden. Als die Temperaturveränderung 1° im Laufe von zehn Minuten betrug, nahm ich das Thermometer heraus und trug den Probiercylinder rasch in das Kalorimeter über. Bei der Berührung des Wassers platzte das Glas, und das Quecksilber fiel samt den Glasscherben auf den Boden des Messingkalorimeters (Inhalt 850 g). Um der Amalgamierung vorzubeugen, war der Boden des Kalorimeters sowie der Rührer mit Firnis überzogen. Was die Abkühlung während des Übertragens anbetrifft, so wurde die Korrektion nach der Methode des Verfassers angebracht[4]). Der Wärmeverlust hängt von der Form des Gefässes, der Beschaffenheit der Oberfläche, der Dauer des Übertragens und der Temperaturdifferenz des Gefässes und der Luft ab. Da im vorliegenden Falle alle Probierröhren aus dem gleichen Stück einer Glasröhre gemacht und an Form und Gewicht einander vollkommen gleich waren; da ferner die Dauer des Übertragens der mit Quecksilber gefüllten Probierröhre immer dieselbe, nämlich 1·5 Sekunden war, so konnte der Unterschied der Temperaturverluste nur dadurch entstehen, dass die Probiercylinder ungleich durchwärmt waren. Die Temperatur der letztern veränderte sich aber nur von 337—333°, die Temperaturdifferenz des Probierrohrs und des Kalorimeters in verschiedenen Versuchen unterschieden sich

[1]) Pogg. Ann. **156**, 163.
[2]) Wied. Ann. **36**, 897.
[3]) Mém. d'Accad. di Torino **23**, 594.
[4]) Journ. der russ. chem. Ges. **34**, 261.

also nicht mehr als um 1%. Indem wir die durch den leeren Probiercylinder hervorgerufene Temperaturerhöhung von derjenigen des mit *Hg* gefüllten abziehen, erhalten wir die Erhöhung, welche wir beobachtet hätten, falls das Quecksilber allein und momentan übertragen worden wäre. Bei jedem Versuche musste selbstverständlich das Gewicht der Probierröhren (fast gleich) und die Temperaturunterschiede zwischen Probierröhren und Kalorimeter in Betracht gezogen werden.

In den Versuchen bedeutet Q den Wasserwert, P das Gewicht der Probierröhre, $T - t_0$ die Temperaturerhöhung, Θ die Temperatur des Siedegefässes. Die Dauer des Übertragens ist überall 1·5 Sekunden.

Die Versuche mit leeren Probierröhren.

Nr. 153. $Q = 880$ g $P = 12{\cdot}44$ g $T - t_0 = 0{\cdot}7125$ $\Theta = 341$.

Nr. 155. $Q = 877$ g $\Theta = 334{\cdot}5$ g $T - t_0 = 0{\cdot}7167$ $P = 13$.

Die Versuche mit gefüllten Probierröhren.

Nr. 151. $Hg = 92{\cdot}74$ $P = 10{\cdot}7$ $Q = 879$ $\Theta = 337^\circ$ $T - t_0 = 1{\cdot}8344^\circ$

$T - t_{0\,\text{korr.}} = 1{\cdot}2343^\circ$

$$\int_{19}^{337} c\,dt = 11{\cdot}97 \qquad c_{19}^{337} = 0{\cdot}03765.$$

Nr. 152. $Hg = 100{\cdot}8$ $P = 9{\cdot}4$ $Q = 880$ $\Theta = 333^\circ$ $T - t_0 = 1{\cdot}8508^\circ$

$T - t_{0\,\text{korr.}} = 1{\cdot}3381^\circ$

$$\int_{19}^{333} c\,dt = 11{\cdot}68 \qquad c_{19}^{333} = 0{\cdot}03720.$$

Nr. 154. $Hg = 74{\cdot}1$ $P = 10{\cdot}3$ $Q = 875$ $\Theta = 334^\circ$ $T - t_0 = 1{\cdot}5496^\circ$

$T - t_{0\,\text{korr.}} = 0{\cdot}9862^\circ$

$$\int_{19}^{334} c\,dt = 11{\cdot}65 \qquad c_{19}^{334} = 0{\cdot}03709.$$

Auf diese Weise haben wir als Mittel aus drei Versuchen $c = 0{\cdot}0373$, wobei die maximale Abweichung kaum 1% erreicht, was bei der Höhe der Temperatur und der Gefährlichkeit der Versuche als ein sehr gutes Resultat betrachtet werden kann. Sehr bemerkenswert ist der Umstand, dass die wahre Wärmekapazität des Quecksilbers, wie es die oben erwähnten Forscher bewiesen haben, mit Temperaturerhöhung von 0·0337 bei 0° bis 0·03235 bei 200° abnimmt, um wieder zuzunehmen, indem die Temperatur sich dem Siedepunkte nähert. Aus diesen Daten wird die gesuchte Grösse leicht berechnet.

Nr. 156. $$\int_{21.5}^{358} c\,dt + \varrho = 80{\cdot}5 \qquad \int_{21.5}^{358} c\,dt = 12{\cdot}6 \qquad \varrho = \underline{67{\cdot}9}\ \text{Kal.}$$

Nr. 150. $$\int_{21}^{359} c\,dt + \varrho = 80{\cdot}8 \qquad \varrho = \underline{68{\cdot}2}\ \text{Kal.}$$

Nr. 149. $\int_{21}^{358.5} c\,dt + \varrho = 80{\cdot}1 \qquad \varrho = \underline{67{\cdot}5}$ Kal.

Nr. 148. $\int_{21.4}^{358} c\,dt + \varrho = 80{\cdot}0 \qquad \varrho = \underline{67{\cdot}4}$ Kal.

Im Durchschnitt war ϱ in vier Versuchen gleich 67·8 mit einer grössten Abweichung von nicht mehr als 1%. Troutons Konstante ist gleich 21·5 und zeigt, dass das flüssige Quecksilber bei der Siedetemperatur nicht associiert ist. Da die Kurve der Verdampfungstemperaturen des Quecksilbers aus den Beobachtungen von Regnault[1]), Ramsay[2]) und Carnelley[3]) gut bekannt ist, so kann man leicht die Dichte der gesättigten Quecksilberdämpfe bei der Temperatur der Verdampfung nach der Formel von Clausius-Clapeyron berechnen.

Wenn wir die Grösse $\frac{dp}{dt} = 0{\cdot}017194$ annehmen, erhalten wir die auf den Wasserstoff bezogene Dichte des gesättigten Dampfes = 100·3, welche Grösse sich wenig von der theoretischen unterscheidet. Dieser Umstand ist in gutem Einklang mit der vorausgesetzten hohen kritischen Temperatur des Quecksilbers.

Die latente Verdampfungswärme des Quecksilbers ergab sich also zu 67·8 Kal., Troutons Konstante zu 21·5. Das Quecksilber ist im flüssigen Zustande bei der Temperatur des Siedens nicht associiert, der Dampf hat fast die theoretische Dichte und endlich: die Wärmekapazität des Quecksilbers nimmt bis 250° ab, um nach der Siedetemperatur wieder zuzunehmen. Diese Arbeit wurde im Juni 1902 im Laboratorium für anorganische Chemie der Universität zu St. Petersburg ausgeführt.

[1]) M. A. S. **21**, 502; **26**, 520.
[2]) Journ. Chem. Soc. **49**, 37.
[3]) Melting and Boiling Point Tables **2**, 712.

St. Petersburg, November 1902.

Über das Dichtemaximum der wässrigen Lösungen einiger organischer Körper.

Von

Wilh. Müller.

Um die Temperatur der maximalen Dichtigkeit einer wässrigen Lösung zu bestimmen, wurde das Versuchsverfahren eingeschlagen, welches L. C. de Coppet ausgearbeitet hat, und welches er zuerst in den Annales de Chimie et de Physique (7) **3,** 240 (1894)[1]) beschrieben hat. Mit der Zeit wurde jene Methode der Bestimmung durch mehrfache Änderungen sehr verbessert, so dass L. C. de Coppet in kürze einen Bericht über den heutigen Stand seines Verfahrens zur Bestimmung des Maximums der Dichtigkeit von reinem Wasser und und wässriger Lösungen in genannter Zeitschrift veröffentlichen will. Aus diesem Grunde soll an dieser Stelle eine Beschreibung, in welcher Weise die unten stehenden Werte erhalten wurden, unterbleiben.

Ich stellte mir die Aufgabe, die Temperatur des Dichtigkeitsmaximums von wässrigen Lösungen einiger organischer Körper zu messen.

Zur Darstellung der Lösungen wurde die über Schwefelsäure im Exsikkator getrocknete Substanz abgewogen, kurz vor Beginn des Versuches in Wasser gelöst und das Gewicht dieser Lösung festgestellt. Nur Phloroglucin und Oxalsäure wurden mit zwei Molen Krystallwasser abgewogen.

Die Ergebnisse meiner Messungen sind aus der unten folgenden Zusammenstellung zu ersehen. Darin bedeutet m die Anzahl Mole wasserfreier Substanz, welche in 1000 g Wasser enthalten sind; $t_m{}^0$ ist die Temperatur des Dichtemaximums, D^0 die Differenz der Werte für Dichtemaximum des reinen Wassers und Dichtemaximum der untersuchten Lösung. (Die Temperatur des Dichtemaximums des reinen Wassers ist 3·982°)[2]). Es stellt mithin D^0 die Erniedrigung der Tem-

[1]) Siehe auch Compt. rend. **128,** 1559 (1899).
[2]) Ann. Chim. Phys. (7) **3,** 240 (1894).

Zusammenstellung.

Nr.	m	n	$t_m{}^0$	D^0	$\frac{D^0}{m}$
I. Phenol, C_6H_5OH. M. = 94·06.					
1	0·0459	20	3·657	0·325	7·08
2	0·1167	20	3·170	0·812	6·96
3	0·3819	17	1·093	2·889	7·56
II. Brenzkatechin, 1·2-$C_6H_4(OH)_2$. M. = 110·06.					
1	0·0509	21	3·599	0·383	7·52
2	0·3597	20	1·150	2·832	7·87
III. Resorcin, 1·3-$C_6H_4(OH)_2$. M. = 110·06.					
1	0·0509	21	3·600	0·382	7·51
2	0·3597	20	1·232	2·750	7·64
IV. Hydrochinon, 1·4-$C_6H_4(OH)_2$. M. = 110·06.					
1	0·0509	21	3·604	0·378	7·43
2	0·3597	21	1·310	2·672	7·43
V. Pyrogallol, 1·3·5-$C_6H_3(OH)_3$. M. = 126·06.					
1	0·0428	21	3·615	0·367	8·57
2	0·2957	20	1·362	2·620	8·86
VI. Phloroglucin, 1·2·4-$C_6H_3(OH)_3$. M. = 126·06.					
1	0·0368	21	3·694	0·288	7·82 [1]
VII. Mannit, $C_6H_8(OH)_6$. M. = 182·14.					
1	0·0312	21	3·633	0·349	11·17
2	0·1939	20	1·834	2·148	11·08
VIII. Traubenzucker, $C_6H_{12}O_6$. M. = 180·12 [2].					
1	0·1046	17	2·912	1·070	10·3
2	0·1059	17	2·934	1·048	9·90
3	0·2000	17	1·975	3·007	10·04
IX. Oxalsäure, $HOOC-COOH$. M. = 90·02 [3].					
1	0·0409	17	3·485	0·497	12·14
2	0·1521	21	2·130	1·852	12·18
X. Bernsteinsäure, $HOOC-CH_2-CH_2-COOH$. M. 118·06.					
1	0·0433	20	3·446	0·536	12·39
2	0·1522	20	2·052	1·930	12·68
XI. Weinsäure, $HOOC-CHOH-CHOH.COOH$. M. 10·06.					
1	0·0416	22	3·346	0·636	15·28
2	0·0809	22	2·705	1·277	15·78
3	0·1318	20	1·855	2·127	16·13

[1] Die Löslichkeitsverhältnisse des Phloroglucins lassen die Bestimmung der Temperatur des Dichtemaximums einer Lösung von doppelter Konzentration nicht zu.

[2] Sobald ein Versuch beendet war, wurde mit Fehlings Lösung die Konzentration der wässrigen Traubenzuckerlösung nachgeprüft; sie hatte sich jedoch während der Dauer des Versuches nicht merkbar geändert.

[3] Siehe auch Bull. de Vaud. Sc. Nat. **29**, 110.

peratur des Dichtemaximums des Wassers durch die aufgelöste Substanz dar. $\frac{D^0}{m}$ ist alsdann die Erniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums von Wasser, welche durch Auflösen von 1·0 Mol Substanz erreicht würde. n giebt die Anzahl der Werte an, aus denen t_m einen Mittelwert darstellt. Sämtliche Temperaturangaben sind auf die Skala des Wasserstoffthermometers bezogen.

Nach ältern Messungen von de Coppet schwankt die molekulare Erniedrigung des Dichtemaximums durch Auflösen von Rohrzucker[1]) zwischen 14 und 16°, wenn der Gehalt der Lösung an Zucker sich zwischen 0·3 und $11\frac{1}{2}$% bewegt. Alkohol[2]) dagegen zeigt ein ganz abnormes Verhalten, indem Mischungen von Alkohol und sehr viel Wasser sogar Erhöhung der Temperatur des Dichtemaximums bewirken.

Meine wenigen Messungen, vermehrt durch die beigefügten ältern Angaben über das Verhalten von Alkohol und Rohrzucker, berechtigen, einige Schlüsse zu ziehen:

1. Die Molekularerniedrigung der Temperatur des Dichtemaximums von reinem Wasser ist für organische Körper verschiedener Zusammensetzung ganz verschieden.

2. Die Erniedrigung der Temperatur des Maximums unter 4° ist wie bei den untersuchten anorganischen Körpern ungefähr proportional der Konzentration der Lösung. (Ausnahme macht Alkohol.) Trotzdem scheint mir das bei den meisten Lösungen mit der Konzentration beobachtete Wachsen der Molekularerniedrigung zu ausgeprägt zu sein, um allein Versuchsfehlern zugeschrieben werden zu dürfen. Es ist wahrscheinlich mitbedingt durch eine teilweise Association der Moleküle der gelösten Substanz. Nimmt man nämlich an, dass die Erniedrigung mit der Anzahl der gelösten Moleküle wächst, so wird durch eine teilweise Association derselben der Wert für t_m etwas zu klein ausfallen, mithin $\frac{D}{m}$ entsprechend grösser werden.

3. Die Änderung des Dichtemaximums von Wasser, welche durch Auflösen einer organischen Substanz hervorgebracht wird, ist nicht allein abhängig von dem Molekulargewichte des gelösten Körpers.

4. Dagegen ist die chemische Konstitution des organischen Körpers von erheblichem Einflusse.

5. Mit einer Vermehrung der Hydroxylgruppen im organischen Körper wächst augenscheinlich der Wert für $\frac{D}{m}$. Während $\frac{D}{m}$ für Bern-

[1]) Ann. Chim. Phys. (7) **3**, 240 (1894).
[2]) Compt. rend. **115**, 652 (1892).

steinsäure 12·4° ist, erhöht sich dieser Wert bei Weinsäure bis auf 15·3°. Auch die Reihe Monoxybenzol, Dioxybenzole und Trioxybenzole zeigt mit steigender Anzahl der *OH*-Gruppen eine deutliche Zunahme der Molekularerniedrigung. Dieses Resultat scheint mir besonders der Beachtung wert.

6. Jedes der drei Dioxybenzole bewirkt in verdünnter Lösung fast die gleiche Erniedrigung des Dichtemaximums; ebenso verursacht das Pyrogallol eine Erniedrigung, welche nicht sehr von jener durch Phloroglucin hervorgebrachten abweicht. Es ist sehr wohl anzunehmen, dass isomere organische Körper eine gleiche Erniedrigung des Dichtemaximums bewirken werden. Auffallend ist jedoch, dass das Steigen der Werte $\frac{D}{m}$ mit wachsender Konzentration der Lösungen bei den drei Dioxybenzolen nicht gleichmässig erfolgt. Die grösste Steigerung zeigt 1·2-Dioxybenzol, geringer ist die Steigerung bei 1·3-Dioxybenzol und wird Null bei 1·4-Dioxybenzol. Es könnte diese Tatsache ihre Erklärung dadurch finden, dass Brenzkatechin in konzentrierter Lösung mehr Neigung zeigt, Doppelmoleküle zu bilden, als seine beiden Isomeren, von welchen Hydrochinon die Vereinigung einfacher Moleküle zu Doppelmolekülen nicht oder nur in verschwindend kleiner Anzahl zugibt.

Vorliegende Messungen habe ich im Laboratorium von Herrn Dr. L. C. de Coppet in Nizza ausgeführt. Ihm bin ich für verschiedene Anregung und freundliche Unterweisung, welche er mir in liebenswürdiger Weise zu Teil werden liess, zu ergebenstem Danke verpflichtet.

Zum Beweise der Gibbsschen Phasenregel.

Von

W. Nernst.

In einer in diesem Hefte erscheinenden Notiz bemängelt Herr Wegscheider eine in meinem Lehrbuch der theoretischen Chemie bei Ableitung der Phasenregel gewählte Definition der unabhängigen Bestandteile heterogener Systeme. Es wird, um der Einfachheit willen an das von Herrn Wegscheider benutzte Beispiel anzuknüpfen, betont, dass, obwohl in dem System $CaCO_3$, CaO, CO_2 bei Anwendung der Phasenregel zwei unabhängige Bestandteile anzunehmen sind, man dieses heterogene System bereits aus einer Molekülgattung, nämlich $CaCO_3$ aufbauen könne, und dass daher die von mir gewählte Definition zu verwerfen sei, wonach die zum Aufbau des Systems mindestens erforderliche Zahl von Molekelarten für die Anwendung der Phasenregel massgebend ist.

Hier aber scheint mir denn doch eines jener Missverständnisse vorzuliegen, vor welchen keine noch so glücklich gewählte Definition schützen kann. Natürlich hat Herr Wegscheider Recht, dass man ein heterogenes System der oben bezeichneten Art auch schon durch blosse Erhitzung von $CaCO_3$ sich aufbauen kann. Aber man erhält dann eben nur ein einziges ganz spezielles System, nämlich ein solches, das Kalk und Kohlensäure gerade in äquivalenten Mengen enthält. Um jedes beliebige System, z. B. eines mit grossem Überschuss von Kalk aufzubauen, kommt man mit Calciumkarbonat allein nicht aus, sondern man muss dazu eben noch eine zweite Molekülgattung zu Hilfe nehmen. Und bei der von mir gewählten Definition handelt es sich doch ganz selbstverständlich nicht um den Aufbau eines ganz speziellen $CaCO_3$, CaO, CO_2-Systems, sondern um die Frage, wieviel Molekelgattungen gebraucht man mindestens, um jedes beliebige System obiger Art aufzubauen. Ich kann mich daher durch die Bemerkung des Herrn Wegscheider in keiner Weise zu einer Änderung der Behandlung der Phasenregel in meinem Lehrbuche veranlasst sehen.

Bei dieser Gelegenheit möchte ich der Bemerkung des Herrn C. H. Wind[1]), wonach meine Schlussweise bei Ableitung der Phasenregel nicht in allen Punkten befriedigend sei, insofern beipflichten, als an einigen Stellen der Ausdruck präziser zu fassen sein wird, wozu ich in der demnächst erscheinenden neuen Auflage meines Lehrbuchs Gelegenheit zu finden hoffe, dass ich aber auf Grund einer eingehenden mündlichen Diskussion mich in Übereinstimmung mit Herrn Wind zu befinden glaube, wenn ich die von mir gewählte Schlussweise auch jetzt noch für soweit bindend erachte, als es naturwissenschaftliche (nicht mathematische) Beweise sein können.

---

[1]) Diese Zeitschr. **31**, 390 (1899).

Die
Form der praktischen Isotherme in Gasgemischen.
Berichtigung

von

F. Caubet[1]).

In Band **41,** 43 dieser Zeitschrift hat Herr Kuenen eine lange Besprechung der von mir veröffentlichten Arbeit über die Verflüssigung von Gasgemischen gegeben.

In dieser Besprechung macht Herr Kuenen zwei begründete Einwände geltend. Ich will hier nur auf den zweiten Einwand eingehen, wo es sich um die Form der praktischen Isotherme des dritten Gemisches, der Gruppe Methylchlorid—Schwefeldioxyd handelt (siehe meine Abhandlung: Diese Zeitschrift **40,** 346)[2]).

Für dieses Gemisch liegt der Gibbssche Punkt bei einer Temperatur von 132°, die kritische Isotherme entspricht der Temperatur von 146°.

Zwischen diesen beiden Temperaturen habe ich zwei Isothermen gezogen, die erste für die Temperatur 138·8°, die zweite für 144·4°. Herr Kuenen hat mit Bezug hierauf geltend gemacht, dass für diese zwei Isothermen die durch die Zeichnung wiedergegebene Form mit dem Gesetz der Verschiebung des Gleichgewichts durch die Änderung des Druckes unverträglich sei.

In einem bestimmten Gebiet dieser Isothermen sind dP und dV von demselben Zeichen[3]).

Ich habe mir die Frage vorgelegt, ob dies nicht auf einen Fehler beim Zeichnen zurückzuführen sei, und ob thatsächlich die experimentellen Beobachtungen mit einem ähnlichen Fehler behaftet seien. Ich bin auf die in meiner Arbeit von 1901 gegebenen Zahlen zurückgegangen und habe glücklicherweise dort auch die Berichtigung der Figur gefunden.

Ich gebe hier die relativen numerischen Daten für das in Frage stehende Gemisch.

[1]) Übersetzt von A. Mittasch.

[2]) Die Originalabhandlung: „Liquéfaction des mélanges gazeux“ ist von A. Hermann, librairie Scientifique, Paris, 8 rue de la Sorbonne, zu beziehen. Siehe auch Mémoires de la Société des Sciences physiques et naturelles de Bordeaux (6) **1.**

[3]) Diese Zeitschr. **40,** 347 (1902). Originalabhandlung, Tafel III, Fig. 2.

Methylchlorid (1) und Schwefeldioxyd (2).

Zusammensetzung (nach dem Volumen).

$CH_3Cl = 0{\cdot}4995$. $SO_2 = 0{\cdot}5005$.

Anfangsbedingungen:

$V = 50{\cdot}550$ $H = 740$ $T = 14^\circ$

$m_1 = 0{\cdot}05287$ $m_2 = 0{\cdot}06771$.

$$X_3 = \frac{m_2}{m_1 + m_2} = 0{\cdot}5615.$$

Gesamtvolumen	Flüssigkeits-volumen	Druck
	Isotherme 95°.	
19·888	—	22·2
18·716	—	23·4
17·545	—	24·4
16·375	—	25·6
15·203	—	26·5
14·617	Taupunkt	26·8
11·689	0·263	27·4
9·346	0·468	27·8
7·003	0·673	28·4
4·661	0·907	28·8
2·318	1·083	29·4
1·381	1·381	30·8
	Isotherme 110°.	
17·545	—	26·2
16·375	—	27·4
15·203	—	29·0
14·031	—	30·7
12·860	—	32·6
11·689	—	34·5
10·723	Taupunkt	36·0
9·346	0·175	36·4
7·003	0·497	36·6
4·661	0·849	37·2
2·318	1·142	38·0
1·468	1·468	39·4
	Isotherme 123·6°.	
17·545	—	27·6
16·375	—	29·2
15·203	—	30·8
14·031	—	32·6
12·860	—	34·6
11·689	—	37·0
10·518	—	39·2
9·346	—	42·0
8·175	—	45·2
7·706	Taupunkt	46·3
5·832	0·380	46·8
4·661	0·673	47·0
2·054	1·200	47·4
1·556	1·556	48·5

Gesamtvolumen	Flüssigkeits-volumen	Druck
	Isotherme 132°. Punkt von Gibbs.	
11·689	—	38·4
10·518	—	41·0
9·346	—	44·5
8·175	—	47·8
7·003	—	51·6
5·832	—	55·2
5·715	Taupunkt	55·6
4·661	0·380	55·6
3·489	0·849	55·6
1·673	1·673	55·6
	Isotherme 138·8°.	
11·689	—	39·2
10·518	—	42·0
9·346	—	45·4
8·175	—	49·1
7·003	—	53·3
5·832	—	57·6
5·246	Taupunkt	59·6
3·489	0·439	60·6
2·903	1·054	60·9
2·025	1·644	61·1
1·820	1·820	61·2
	Isotherme 144·4°.	
11·689	—	39·7
10·518	—	43·0
9·346	—	46·4
8·175	—	50·2
7·003	—	54·4
9·832	—	59·0
4·661	Taupunkt	64·0
3·489	0·380	65·2
2·903	0·907	65·5
2·318	1·644	65·8
2·054	2·054	66·4
	Isotherme 146° (kritische Isotherme).	
11·689	"	41·0
10·518	"	43·2

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
9·346	—	46·8
8·175	—	50·8
5·832	—	59·6
4·661	—	64·4
4·192	Taupunkt	64·6
3·196	0·614	66·0
2·903	0·849	66·6
2·083	2·083	67·4

Gesamtvolumen	Flüssigkeitsvolumen	Druck
Isotherme 147·8° (homogenes Gas).		
11·689	—	41·2
10·518	—	43·4
9·346	—	47·0
8·175	—	51·0
7·003	—	55·0
5·832	—	60·0
4·661	—	65·0
2·054	—	72·4

Die Volume beziehen sich immer auf eine Menge des Gemisches von 1 g und sind in ccm ausgedrückt, die Drucke in Atmosphären.

Man bemerkt in dieser Tabelle, dass für die Isothermen 138·8° und 144·4° das Volumen sich konstant vermindert, wenn der Druck zunimmt; dP und dV haben also entgegengesetztes Vorzeichen.

Die Originalabhandlung enthält 50 Seiten numerische Daten, die in der deutschen Übersetzung (diese Ztschr. **40**, 257) nicht wiedergegeben worden sind und die darum Herr Kuenen nicht zur Verfügung gehabt hat, als er seine Besprechung veröffentlichte.

Indem ich diese Notiz beendige, habe ich noch Herrn Kuenen meinen Dank dafür auszusprechen, dass er meine Arbeit seiner Kritik würdig erachtet und mir die Berichtigung eines Versehens gestattet hat.

Bordeaux, 6. Dezember 1902.

Referate.

1. **Über die spezifischen Wärmen und die Verdampfungswärmen der Paraffine und der Methylenkohlenwasserstoffe** von Charles F. Mabery und Albert H. Goldstein (Amer. Chem. Journ. 28, 66—78; Proc. Amer. Acad. 37, 539—549. 1902). Die spezifischen Wärmekapazitäten aller normalen C_nH_{2n+2} (flüssigen) Kohlenwasserstoffe von C_7H_{14} an bis zu $C_{16}H_{34}$, die aus dem Pennsylvanier Petroleum isoliert wurden, wurden bestimmt; sie zeigen eine vollkommen regelmässige Abnahme von 0·5074 bis 0·4957 mit steigendem Molekulargewicht. Für Isoheptan und Isodekan ergaben sich die Werte 0·501 und 0·495, während für die entsprechenden normalen Paraffine bezw. 0·507 und 0·502 gefunden wurde.

Für die Reihe der aus dem Californischen Petroleum erhaltenen Methylenkohlenwasserstoffe wurden viel niedrigere Zahlen erhalten; sie variieren von 0·488 für C_7H_{14} bis 0·453 für $C_{14}H_{28}$. Einige wenige Kohlenwasserstoffe von der C_nH_{2n-2}-Reihe, die aus dem Texasschen Petroleum isoliert wurden, gaben noch niedrigere Werte; z. B. fand sich für $C_{14}H_{26}$ der Wert 0·445. Im Falle der normalen Paraffine zeigt sich, dass die molare Wärmekapazität dividiert durch die Zahl der Atome im Molekül etwas konstantere Werte liefert als die spezifische Wärmekapazität selbst.

Die Verdampfungswärmen des Hexans, Heptans und Oktans, des Hexamethylens und seiner Methyl- und Dimethylhomologen und des Dimethylpentamethylens wurden gleichfalls bestimmt. In beiden Reihen findet ein rascher Abfall mit zunehmendem Molekulargewicht statt. *A. A. Noyes.*

---

2. **Thermostaten und Thermoregulatoren** von William C. Geer (Journ. Phys. Chem. 6, 85—105. 1902). Der Verf. klassifiziert die verschiedenen Formen der gebräuchlichen Thermostaten, diskutiert die ihnen zu Grunde liegenden Prinzipien und bringt eine ausgedehnte auf sie bezügliche Litteraturzusammenstellung; ausserdem beschreibt er einen elektrisch geheizten und regulierten Thermostaten eigener Erfindung. Ein Wechselstrom, der einer Quelle von 110 Volt Spannung entnommen wird, geht durch eine im Thermostaten befindliche Heizspirale aus Neusilber, durch einen äusseren Drahtwiderstand, der zur Regulierung der Stromstärke dient, und entweder durch einen aus einer Reihe von Lampen bestehenden Widerstand oder durch einen Platinspitzenkontakt auf einem Relais, das durch den Strom einer Akkumulatorenbatterie geöffnet und geschlossen wird; dieser letztere Strom wird seinerseits geschlossen oder unterbrochen durch einen Quecksilberausdehnungsregulator, zu dem, um Funkensprühen an der Kontaktstelle zu vermeiden, eine Lampe parallel geschaltet ist. *A. A. Noyes.*

---

3. **Ein auf ein Tausendstel Grad genauer Thermostat** von W. P. Bradley und A. W. Brown (Journ. Phys. Chem. 6, 118—135. 1902). Der Thermostat besteht aus einer mit Wasser gefüllten Glasglocke; die Durchmischung geschieht

durch eine Flügelschraube; die Regulierung der Temperatur — durch Zufluss von warmem Wasser aus einem zweiten Metallthermostaten, der durch Gas geheizt wird und durch einen kleinen Alkoholausdehnungsregulator mit Quecksilberventil nach dem von **Ostwald** beschriebenen Typus (**2**, 565) reguliert wird. Der Zufluss des Wassers wird durch einen ganz ähnlichen Regulator kontrolliert. Das Gefäss dieser Regulatoren besteht aus einer langen Spirale, die, um eine schnelle Reaktion auf Temperaturänderungen zu ermöglichen, bloss 5 mm im Durchmesser hat. — Die Abhandlung verdient besondere Aufmerksamkeit, weil sie eine systematische Diskussion und eine experimentelle Studie der zur Erreichung der höchstmöglichen Konstanz der Temperatur nötigen Bedingungen enthält. *A. A. Noyes.*

---

4. **Fester Wasserstoff** von J. Dewar (Proc. Royal Institution, Vortrag, geh. am 6. April 1900). In diesem in einer Abendversammlung der Royal Institution zu London gehaltenen Vortrag beschreibt der Verf. zunächst eine Anzahl interessanter Vorlesungsversuche über die Eigenschaften der flüssigen Luft und des flüssigen und festen Wasserstoffs. Lässt man flüssigen Wasserstoff in einer Vakuumröhre unter einem Drucke von etwa 50 mm sieden, so erstarrt er zu einem Schaum von festem Wasserstoff. Der Wasserstoff lässt sich auch als klares Eis erhalten, doch war es nicht möglich, seine Dichte zu bestimmen, da es mit einem Schaum bedeckt war. Das Dichtemaximum ist zu 0·086 und die Dichte des flüssigen Wasserstoffs bei seinem Siedepunkt zu 0·07 gefunden worden. Aus den Werten des Siedepunktes des flüssigen Wasserstoffs unter einem Druck von 760 mm, resp. 35 mm ist der Schmelzpunkt unter 55 mm Druck (Dampfdruck des schmelzenden Wasserstoffs) zu 16·7° berechnet worden. Der Verfasser hat auch folgende Formeln für das Atomvolumen von flüssigem Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff aufgestellt: Wasserstoff $= 23{\cdot}3 - 8{\cdot}64 \log(32^0 - t)$; Stickstoff $= 30{\cdot}0 - 11{\cdot}00 \log(127^0 - t)$; Sauerstoff $= 32{\cdot}6 - 10{\cdot}22 \log(155^0 - t)$. Die Ausdehnungskoeffizienten der Flüssigkeiten bei ihren Siedepunkten sind 0·024, 0·0056, 0·0046.

Alex. Findlay.

---

5. **Die Spektren der Kohlenstoffverbindungen** von Arthur Smithells (Phil. Mag. [6] **3**, 476—503. 1901). Durch seine Arbeiten über die Chemie der Flammen wurde der Verf. zu einer Untersuchung über die Ursache der sogen. Swan- und Oxykohlenstoffspektren, worüber bekanntlich eine grosse Meinungsverschiedenheit geherrscht hat, geführt. Die von dem Verf. in dieser Abhandlung aufgestellte Ansicht, dass das Swanspektrum eigentlich das Spektrum des Kohlenoxyds, das Oxykohlenstoffspektrum dasjenige von Kohlendioxyd ist, gewinnt durch die von dem Verf. angestellten Versuche eine sehr befriedigende Bestätigung. Durch eine kritische Besprechung des vorliegenden experimentellen Materials, zeigt der Verf., dass die bis jetzt erhaltenen Resultate alle für seine Ansicht und gegen die ältern Meinungen (dass das Swanspektrum vom elementaren Kohlenstoff oder von einer Kohlenwasserstoffverbindung herrühre) sprechen. Die Resultate der Versuche des Verf. lassen sich nun kurz zusammenfassen: 1. Es besteht eine frapante Ähnlichkeit zwischen dem Swan- und dem Oxykohlenstoffspektrum. 2. Kohlenoxyd gibt hauptsächlich das Swanspektrum; unter extremen Bedingungen können auch das Oxykohlenstoff- und das Linienspektrum auftreten. Da aber das Kohlenoxyd durch Erhitzen leicht in Kohlendioxyd und Kohlenstoff zerfällt so,

lässt sich das Erscheinen der beiden letztgenannten Spektren leicht auf die Anwesenheit von Zersetzungsprodukten zurückführen. In Zusammenhang damit sollte betont werden, dass das Linienspektrum nur dann auftritt, wenn eine Abscheidung von Kohlenstoff in der Röhre stattfindet. 3. Das Kohlendioxyd giebt am leichtesten das Oxykohlenstoffspektrum, welches auch bei kleinen Drucken besteht. Die von Liveing und Dewar gemachte Beobachtung, dass die Bogenentladung zwischen Kohleelektroden in Kohlenoxyd nur das Swanspektrum gibt, sowie das Auftreten des Swanspektrums bei dem Bogenlicht in der Luft, lassen sich durch die Annahme des Verf. leicht erklären. Die Versuche des Verf. zeigen ferner, dass das von Ångström und Thalén beobachtete Auftreten des Swanspektrums bei der Funkenentladung zwischen Kohleelektroden in einer Wasserstoffatmosphäre, um so schwieriger stattfindet, je reiner der Wasserstoff ist, woraus geschlossen werden kann, dass das Erscheinen des Swanspektrums auf Verunreinigungen und die Bildung von Kohlenoxyd zurückzuführen ist. Eben wegen dieser Schwierigkeit, die Anwesenheit von Sauerstoff, resp. von Sauerstoffverbindungen gänzlich zu vermeiden, geben die Spektren des Cyans, des Kohlenstofftetrachlorids u. s. w. keinen bestimmten Aufschluss (siehe das folgende Referat). *Alex. Findlay.*

---

6. **Das Spektrum des Cyans** von E. C. C. Baly und H. W. Syers (Proc. Physical Soc. London 17, 386—391. 1901). In dieser Abhandlung bringen die Verff. eine weitere sehr wichtige Bestätigung der Smithellsschen Ansicht über die Ursache des Swanspektrums (siehe vorhergehendes Referat). Zunächst teilen die Verff. die Resultate einiger Versuche mit, aus welchen hervorgeht, dass ganz reines Kohlenoxyd nur das Swanspektrum gibt; sobald aber eine Spur von Sauerstoff in die Röhre eingelassen wird, tritt das Oxykohlenstoffspektrum auf.

Eine weitere Bestätigung der obigen Ansicht liefern die Verff. durch das Studium des Cyanspektrums. Durch Auspumpen und Erhitzen der Spektralröhre, indem man gleichzeitig die elektrische Entladung übergehen lässt, können alle adsorbierten und okkludierten Gase entfernt werden. Um reines Cyan zu erhalten, wurde das durch Erhitzen von Quecksilbercyanid erhaltene Gas in einer Kugel mittels flüssiger Luft fest gefroren, die Kugel evakuiert und das Cyan dann nach Entfernen der flüssigen Luft in ein Gasometer abdestilliert. Wegen der Polymerisation des Gases durch die Entladung liessen die Verff. während des Versuches das Cyan die Röhre durchströmen. Auf diese Weise konnte ein sehr schönes, von dem Flammenspektrum des Cyans verschiedenes Spektrum, das auch ganz frei von dem Kohlenstoff- und dem Stickstoffspektrum war, erhalten werden. Es zeigt eine Reihe voneinander gleich weit entfernter Kannelierungen durch das ganze Gebiet des Roten und des Gelben und erinnert etwas an das positive Bandenspektrum des Stickstoffs. *Alex. Findlay.*

---

7. **Die Ionen der Elektrolyse** von A. Crum Brown (Proc. Royal. Inst. of Great Britain: Vortrag, geh. am 31. Januar 1902). Dieser an der Royal Institution zu London gehaltene Abendvortrag gibt im charakteristischen, interessanten Stil des Verf. eine kurze historische Übersicht über die Erscheinungen der Elektrolyse und die zugehörigen Theorien, die seit der Zeit Faradays aufgestellt worden sind. In Bezug auf die Arrheniussche Theorie sagt der Verf. am Schlusse seines Vortrages: „Es ist mir manchmal die Frage gestellt worden, glauben Sie

denn eigentlich, dass sie wahr ist? Meine Antwort darauf ist, dass ich sie für eine Theorie von eminentem Nutzen halte. Sie hat zu sehr viel höchst wertvoller experimenteller Arbeit geführt; sie hat es uns ermöglicht, Dinge zu gruppieren, die ohne ihre Hilfe sehr wenig miteinander zusammenzuhängen schienen; sie hat zu der Diskussion von Problemen geführt, die ohne ihre Hinweisung kaum jemand eingefallen wären. Sie hat nicht den Anschein, erschöpft zu sein, und ich erwarte in der Zukunft noch viel Gutes von ihr; daher bin ich bereit, sie als Führer zu nehmen. Ich sehe sie aber nicht als einen unfehlbaren Führer an; einen unfehlbaren Führer können wir nicht verlangen, brauchen wir ja auch nicht in den physikalischen Wissenschaften. Für sie kann man ein langes Leben voraussehen; wenn dem so ist, so können wir darüber ganz sicher sein, dass sie Modifikationen erleiden wird, denn soll sie wirken, so wird auf sie gewirkt werden."

Alex. Findlay.

---

8. **Über eine durch die Kathodenstrahlen einigen Salzen erteilte Art Radioaktivität** von J. C. McLennan (Phil. Mag. [6] 4, 195—203. 1902). Von Villard ist gefunden worden, dass ein Stück Wismut, das als Antikathode einer Entladungsröhre gedient hatte, eine schwache Einwirkung auf eine photographische Platte ausübte. Da dies das einzige Beispiel einer durch Kathodenstrahlen radioaktiv gemachten Substanz war, hat der Verf. eine Anzahl Salze der Bombardierung durch Kathodenstrahlen ausgesetzt und sie dann mittels eines Goldblattelektroskops auf ihre Radioaktivität geprüft. Die ausgegebene Strahlung entlud positiv, nicht aber negativ geladene Körper. Radioaktiv wurden $CaSO_4$, $SrSO_4$, $BaSO_4$, K_2SO_4, CaS, SrS, BaS, $BeSO_4$ (schwach); nicht aber $MnSO_4$, $ZnSO_4$, $PbSO_4$, CaO, $CaCl_2$, $BaCl_2$ gefunden. Nach der Ansicht des Verf. wird von den Salzen ein Strom negativ geladener Partikelchen oder Korpuskeln ausgesandt, die wegen des elektrostatischen Feldes nach dem Goldblatt gezogen werden und dasselbe entladen. Der Verf. hat auch das Phänomen der Thermolumineszenz untersucht und findet, dass kein Zusammenhang zwischen der auf obige Weise erteilten Radioaktivität und der Thermolumineszenz besteht. *Alex. Findlay.*

---

9. **Der Einfluss gewisser Säureoxyde auf die spezifische Drehung der Milchsäure und des Kaliumlaktats** von G. G. Henderson und D. Prentice (Journ. Chem. Soc. 81, 658—663. 1902). Antimonoxyd löst sich kaum in einer Lösung von Milchsäure oder Kaliumlaktat auf und übt auch keinen Einfluss auf deren Drehungsvermögen aus. Arsentrioxyd und Bortrioxyd dagegen lösen sich in nicht unbeträchtlichen Mengen auf und haben einen merklichen, das erste einen schwach erhöhenden, das zweite einen erniedrigenden Einfluss auf die Rotation der Milchsäure und des Kaliumlaktats. In beiden Fällen war der Maximumeffekt zu beobachten, wenn die Mengen der betreffenden Substanzen der Zusammensetzung $(AsO)C_3H_4O_3K$, resp. $(BO)C_3H_4O_3K$ entsprachen, ein Verhalten, das auf die Bildung dieser Verbindungen in der Lösung schliessen lässt.

Alex. Findlay.

---

10. **Einfluss der Temperatur auf die Association in Benzollösung, und der Wert der molekularen Siedepunktserhöhung für Benzol bei verschiedenen Temperaturen** von W. R. Innes (Journ. Chem. Soc. 81, 682—706. 1902). Die

molekulare Siedepunktserhöhung des Benzols bei verschiedenen Temperaturen wurde nach den Formeln $100\tau = RT^2/L$ und $100\tau = Mp/(dp/dt)$ berechnet und die so erhaltenen Werte mit den durch Messungen der Siedepunktserhöhung bei verschiedenen Drucken, also auch bei verschiedenen Temperaturen, experimentell bestimmten verglichen, wobei Lösungen von Phenanthren, Benzophenon und Benzil zur Anwendung kamen. Daraus geht nun hervor, dass die molekulare Siedepunktserhöhung bei verschiedenen Temperaturen sehr gut mit den aus dem Dampfdruck berechneten Werten übereinstimmt, wenn das Phenanthren als gelöste Substanz benutzt wird; bei Anwendung von Benzophenon ist die Siedepunktserhöhung beträchtlich kleiner. Der Einfluss der Temperatur auf die Association von Benzoesäure, *o*-Brombenzoesäure, β-Benzilmonoxim und Weinsäuredimethylester ist auch untersucht worden, wobei sich ergab, dass die Association bis zu einer Temperatur von 80° abnimmt, um dann bei der Benzoesäure und dem β-Benzilmonoxim mit der Temperatur zuzunehmen.

Die Werte der Dissociationswärme der Doppelmoleküle scheinen von derselben Grössenordnung zu sein als bei der Dissociation im Dampfzustand.

Alex. Findlay.

---

11. **Darstellung von absolutem Alkohol aus starkem Spiritus** von Sydney Young (Journ. Chem. Soc. 81, 707—717. 1902). Da der Äthylalkohol mit Wasser ein konstant siedendes Gemisch bildet, so ist es unmöglich, durch fraktionierte Destillation den reinen Alkohol von der verdünnten Lösung zu trennen. Setzt man aber Hexan oder Benzol, das leichter erhaltbar ist, hinzu, so können durch Destillation drei Fraktionen erhalten werden, und zwar 1. ein Gemisch aller drei Bestandteile, 2. ein Gemisch zweier Bestandteile, 3. den ursprünglich im Überschuss vorhandenen Bestandteil. Folgende Tabelle gibt die Siedepunkte von Äthylalkohol, Benzol und Wasser und von den aus ihnen gebildeten Gemischen von konstantem Siedepunkte, sowie auch die Zusammensetzung der letztern wieder.

Konstantsiedende Flüssigkeit	Siedepunkt	Prozentgehalt		
		Alkohol	Wasser	Benzol
1. Alkohol, Wasser, Benzol	64·85°	18·5	7·4	74·1
2. Alkohol, Benzol	68·25	32·41	—	67·59
3. Wasser, Benzol	69·25	—	8·83	91·17
4. Alkohol, Wasser	78·15	95·57	4·43	—
5. Alkohol	78·3	100	—	—
6. Benzol	80·2	—	—	100
7. Wasser	100	—	100	—

Durch Destillation also wird alles Wasser und Benzol in den niedriger siedenden Fraktionen erhalten werden, und der Alkohol wird als Rückstand in dem Destillierkolben zurückbleiben. *Alex. Findlay.*

---

12. **Die Eigenschaften von Gemischen der niedrigen Alkohole mit Wasser** von Sydney Young und Emily C. Fortey (Journ. Chem. Soc. 81, 717—739. 1902). Da die Behauptung immer noch in der Litteratur gefunden wird, dass in den Gemischen von Alkoholen und Wasser bestimmte Hydrate vorhanden seien,

haben die Verff. die Eigenschaften solcher Gemische näher untersucht. Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sich die Existenz eines bestimmten Hydrats in keinem Falle nachweisen lässt. Ausser dem Methylalkohol bilden die Alkohole mit Wasser Gemische von konstantem Siedepunkte, deren Zusammensetzung von den Verff. bestimmt worden und in der folgenden Tabelle wiedergegeben ist.

	Siedepunkt (760 mm)			Dichte (0/4°)		Prozentgehalt an Alk in d Mischung	
	Alkohol	Mischung	Δ	Alkohol	Mischung	Gewichtsprozent	Molarprozent
Methylalkohol	64·70	—	—	0·81000	—	—	—
Äthylalkohol	78·30	78·15	0·15	0·80625	0 81941	95·57	89·43
Isopropylalkohol	82·44	80·37	2·07	0·80120	0·83361	87·90	68·54
tert.-Butylalkohol	82·55	79·91	2·64	—	0·83043	88·24	64·59
n-Propylalkohol	97·19	87·72	9·47	0·81923	0·88004	71·69	43·17
Isobutylalkohol	108·06	89·82	18·24	0·81698	zwei Schichten	66·80	32·86
Isoamylalkohol	132·05	95·15	36·90	—	„	50·40	17·21

Die beim Mischen von Alkohol und Wasser eintretende Kontraktion ist auch von den Verff. untersucht worden, wobei sich zeigte, dass bei den primären Alkoholen die prozentische Kontraktion in derselben Reihenfolge abnimmt, wie die Siedepunkte der Alkohole zunehmen. Bei den sekundären und tertiären Alkoholen wird aber ein abweichendes Verhalten insofern gefunden, als die Reihenfolge auch von der Konzentration des Alkohols abhängig ist.

Es sind auch einige Versuche über die Wärmetönung beim Mischen von Alkohol und Wasser angestellt worden. *Alex. Findlay.*

---

13. Einfluss der Methylgruppe auf Ringbildung von A. W. Gilbody und C. H. G. Sprankling (Journ. Chem. Soc. **81**, 787—806. 1902). Aus ihrer Untersuchung über Phenylsuccinimid und ähnlich konstituierte Substanzen haben die Verff. folgende allgemeine Schlüsse gezogen. 1. Die Stabilität eines Imidringes, der durch sein Stickstoffatom mit einem aromatischen Ringe verbunden ist, wird durch die Einführung von Methylgruppen in den letztern erhöht; je näher die Methylgruppe an dem Stickstoffatom ist, desto stabiler ist der Ring. 2. Wird eine Methylgruppe in den Imidring eingeführt, so wird der Ring weniger stabil; werden noch mehr Methylgruppen eingeführt, so nimmt die Stabilität zu und wird, nachdem eine gewisse Anzahl Methylgruppen eingeführt worden sind, grösser, als wenn der Ring keine Methylgruppen enthält. 3. Für eine gegebene Anzahl Methylgruppen ist die Stabilität einer Substanz viel grösser, wenn die Substituenten im aromatischen, als wenn sie im Imidringe enthalten sind. 4. Die Einführung einer Äthoxylgruppe in die Parastellung des aromatischen Ringes bedingt eine grosse Abnahme der Stabilität des Imidringes. *Alex. Findlay.*

---

14. Die Eigenschaften uon Gemischen der niedrigen Alkohole mit Benzol und mit Benzol und Wasser von Sydney Young und Emily C. Fortey (Journ. Chem. Soc. **81**, 739—752. 1902). Durch fraktionierte Destillation haben die Verff. die Zusammensetzung der binären Alkohol—Benzol-, und der ternären Alkohol—Benzol—Wasser-Mischungen von konstantem Siedepunkt bestimmt. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen enthalten.

Alkohol—Benzol.

	Siedepunkt (760 mm)		Prozentgehalt an Alkohol in der Mischung	
	Alkohol	Mischung	Gewichtsprozente	Molarprozente
Methylalkohol	64·70°	58·34°	39·55	61·4
Äthylalkohol	78·30	68·24	32·36	44·8
Isopropylalkohol	82·44	71·92	33·3	39·3
tert.-Butylalkohol	82·55	73·95	36·6	37·7
n-Propylalkohol	97·19	77·12	16·9	20·9
Isobutylalkohol	108·06	79·84	9·3	9·71
Isoamylalkohol	132·05	—	—	—

Alkohol—Benzol—Wasser.

	Siedepunkt (760 mm)	Zusammensetzung der Mischung					
		Gewichtsprozente			Molarprozente		
		Alkohol	Benzol	Wasser	Alkohol	Benzol	Wasser
Methylalkohol	—	—	—	—	—	—	—
Äthylalkohol	64·86°	18·5	74·1	7·4	22·8	53·9	23·3
Isopropylalkohol	66·51	18·7	73·8	7·5	18·6	56·5	24·9
tert.-Butylalkohol	67·30	21·4	70·5	8·1	17·5	55·0	27·5
n-Propylalkohol	68·48	9·0	82·4	8·6	8·9	62·8	28·3

Alex. Findlay.

---

15. **Siedepunktskorrektion von Flüssigkeiten vom beobachteten auf den normalen Druck** von Sydney Young (Journ. Chem. Soc. **81**, 777—783. 1902). Im Anschluss an die Arbeiten von Ramsay und Young (Phil. Mag. [5] **20**, 515. 1885) ist von Crafts (**1**, 420) gezeigt worden, dass der Wert von dt/dp (Änderung des Siedepunktes mit dem Drucke) für irgend eine Substanz dadurch erhalten wird, dass man den Wert von $dt/Tdp = C$ (wo T die absolute Siedetemperatur bedeutet) für eine analoge Substanz mit der angenäherten absoluten Siedetemperatur der betreffenden Substanz multipliziert. Da nun die Angaben von Crafts, sowie auch die von Nernst in seiner theoretischen Chemie gegebenen etwas modifizierten Zahlen einige Druckfehler enthalten, stellt der Verf. die korrigierten Werte von dt/Tdp für eine grosse Reihe von Substanzen zusammen, die auch in der nachfolgenden Tabelle wiedergegeben sind.

	C		C
Sauerstoff	0·000146	Schwefeldioxyd	0·000113
Stickstoff	0·000145	Ammoniak	0·000110
Argon	0·000138	Schwefelkohlenstoff	0·000127
Krypton	0·000133	Bortrichlorid	0·000128
Xenon	0·000133	Phosphortrichlorid	0·000123
Chlor	0·000126	Siliciumtetrachlorid	0·000126
Brom	0·000120	Zinnchlorid	0·000121
Jod	0·000116	Methylchlorid	0·000126
Quecksilber	0·000118	Chloroform	0·000119
Schwefel	0·000114	Tetrachlorkohlenstoff	0·000123
Kohlenoxyd	0·000148	Methan	0·000135

	C
n-Pentan	0·000125
n-Hexan	0·000122
n-Heptan	0·000121
n-Oktan	0·000119
Isopentan	0·000127
Diisopropyl	0·000124
Diisobutyl	0·000125
cyclo-Hexan	0·000124
Benzol	0·000122
Toluol	0·000120
Naphtalen	0·000119
Anthracen	0·000108
m-Xylen	0·000115
Diphenylmethan	0·000123
Triphenylmethan	0·000108
Fluorbenzol	0·000120
Chlorbenzol	0·000120
Brombenzol	0·000120
Jodbenzol	0·000120
Bromnaphtalen	0·000115
Dibromäthylen	0·000119
Methyläther	0·000125
Äthyläther	0·000121
Aceton	0·000115
Benzophenon	0·000109
Dibenzylketon	0·000109
Anthracenchinon	0·000113
Anilin	0·000112
Chinolin	0·000115
Methylformiat	0·000114
Äthylformiat	0·000115
Methylacetat	0·000113
Äthylacetat	0·000114
Propylformiat	0·000115
Methylpropionat	0·000114
Isobutylformiat	0·000115
Propylacetat	0·000114
Äthylpropionat	0·000113
Methylbutyrat	0·000114
Methylisobutyrat	0·000115
Amylformiat	0·000115
Isobutylacetat	0·000114
Propylpropionat	0·000114
Äthylbutyrat	0·000114
Äthylisobutyrat	0·000116
Methylvalerat	0·000114
Isobutylpropionat	0·000114
Propylbutyrat	0·000115
Propylisobutyrat	0·000113
Isopropylisobutyrat	0·000115
Äthylvalerat	0·000115
Amylpropionat	0·000113
Isobutylbutyrat	0·000113
Isobutylisobutyrat	0·000116
Propylvalerat	0·000114
Amylbutyrat	0·000113
Amylisobutyrat	0·000115
Isobutylvalerat	0·000114
Methylalkohol	0·000100
Äthylalkohol	0·000094
Propylalkohol	0·000094
Amylalkohol	0·000098
Phenol	0·000107
Essigsäure	0·000107
Phtalsäureanhydrid	0·000112
Sulfobenzid	0·000101
Wasser	0·000099

Es bestehen verschiedene Beziehungen zwischen den *C*-Werten und der Zusammensetzung und Konstitution der betreffenden Substanzen, sowie auch u. a. zwischen den Änderungen der *C*-Werte und dem Verhältnis der tatsächlichen zur theoretischen Dichte beim kritischen Punkte. *Alex. Findlay.*

Bücherschau.

Polymorphismus von Harold Hartley. Oxford, Printed at the Holywell Press 1902.

In dieser Broschüre gibt der Verf. eine kurze historische Übersicht über die wichtigsten Arbeiten auf diesem Gebiete. Obwohl sie nach der Meinung des Ref. an einigen Stellen ein wenig zu knapp abgefasst ist, so bildet sie dennoch eine lesenswerte Monographie und ist schon wegen der Litteraturzusammenstellung besonders den Studierenden zu empfehlen. *Alex. Findlay.*

Vorlesungen über hydrodynamische Fernkräfte nach C. A. Bjerknes' Theorie von V. Bjerknes. Bd. II. 316 S. Leipzig, J. A. Barth 1902. Preis M. 10.—.

Der vorliegende zweite Band des bereits (**36**, 251) angezeigten Werkes wendet sich an einen viel weitern Leserkreis, als der erste. Während jener die mathematisch-mechanische Theorie des fraglichen Gebiets in abstrakter Form brachte, enthält dieser Band eine elementare Ableitung der dort erzielten Resultate, ferner eine ins einzelne gehende Beschreibung der entsprechenden Apparate und Versuche, und endlich eine Darstellung der Analogie zwischen den hydrodynamischen und den elektrischen oder magnetischen Fernkräften. Insbesondere dieser letzte Teil wird vorhandenen lebhaften Interessen entgegenkommen; dies ergibt sich aus dem Inhalte der hier vereinigten Abschnitte. Sie behandeln: Die ersten Erfahrungen über elektrische und magnetische Fernkräfte. Elektrische, magnetische und hydrodynamische Fernwirkungen niederer Ordnung. Die Felder als mathematische Hilfs- und physikalische Grundvorstellungen. Der fundamentale Induktionsschluss der modernen Elektrizitätslehre. Die Felder in vollständig homogenen Medien. Die Felder in heterogenen Medien. Energie und ponderomotorische Kräfte. Einheiten und Dimensionen der elektrischen, der magnetischen und der hydrodynamischen Grössen. Rückblick und Schlussbetrachtungen.

Bei der Abfassung des vorliegenden Bandes hat der Verfasser eine neben aller mathematischen Zuverlässigkeit anschauliche und leicht zugängliche Darstellung mit hervorragendem Erfolge angestrebt. Das Werk kann auch weitern Kreisen der Physikochemiker als anregendes und förderndes Hilfsmittel des Studiums und der Ausbildung warm empfohlen werden. *W. O.*

Die Rohstoffe des Pflanzenreichs. Versuch einer technischen Rohstofflehre des Pflanzenreichs, unter Mitwirkung zahlreicher Fachgenossen herausgegeben von J. Wiesner. Zweite, gänzlich umgearbeitete und erweiterte Auflage. 2 Bde. 795 und 1070 S. Leipzig, W. Engelmann 1900 und 1903. Preis M. 60.—. in Halbfranz geb. M. 66.—.

Durch die vorwiegende Entwicklung der synthetischen organischen Chemie ist die Kenntnis der in den Organismen selbst vorgebildeten oder durch unmittelbare Umwandlung aus ihnen entstehenden Stoffe in auffälliger Weise zurückgetreten. Es ist ja natürlich, dass für die Schaffung einer übersichtlichen und allgemeinen Systematik der Kohlenstoffverbindungen eine von der Zufälligkeit des Vorkommens unabhängige Bearbeitung des chemisch Möglichen der gewiesene und unvermeidliche Weg war; nachdem aber in dieser Hinsicht ein recht erheblicher allgemeiner Fortschritt erreicht ist, liegt das Bedürfnis vor, sich jenen für das Leben der Organismen in irgend einer Beziehung wichtigen Stoffen, die früher fast den ganzen Inhalt der organischen Chemie ausgemacht hatten, wieder zuzuwenden, und deren chemische Verhältnisse mit den inzwischen so enorm gewachsenen Hilfsmitteln zu erforschen.

Ein Ausdruck dieser Wendung sind die synthetischen und analytischen Forschungen in der Gruppe des Zuckers und des Eiweisses, denen sich in neuerer Zeit eine Anzahl ausgezeichneter Forscher zugewendet haben. Auch diese Forschungen haben die Aufklärung gewisser Lebenserscheinungen zum letzten Ziel; ehe aber die Vorgänge dieser selbst erforscht werden können, ist eine genaue Kenntnis der Stoffe von Nöten, an denen sie sich abspielen. Hier sind die Ge-

biete, wo sich Chemiker und Biologen die Hände reichen, um mit gemeinsamen Kräften die Steine zu heben, die der einzelne nicht bewegen kann.

Für eine derartige Arbeit ist auch das vorliegende ausgezeichnete Werk ein anschauliches Beispiel und ein vorzügliches Hilfsmittel. Von einem Botaniker geleitet, versammelt es doch eine ganz erhebliche Anzahl von Chemikern unter seinen Mitarbeitern, und der Text lässt überall die gegenseitige Förderung und Klärung durch diese Arbeitsgenossenschaft erkennen. Es behandelt nach einer allgemeinen Einleitung des Herausgebers im ersten Bande die Gummiarten, Harze, die Kautschukgruppe, Opium, Aloe, Indigo, Katechu, Pflanzenfette, Pflanzenwachs, Kampfer, Stärke, Hefe, Algen, Flechten, Gallen, Rinden. Der zweite Band behandelt Hölzer, Fasern, unterirdische Pflanzenteile, Blätter und Kräuter, Blüten und deren Teile, Samen und Früchte. Überall ist die chemische Seite neben der beschreibend-anatomischen auf das eingehendste und sachgemässeste berücksichtigt.

Durch die Zuverlässigkeit seiner Angaben und die sorgfältige Benutzung der Literatur wird das Werk vorwiegend auch dem Lehrer ein wichtiges Hilfsmittel zur Ergänzung seiner Vorlesungen sein. Verschiedene Stichproben, die der Berichterstatter gemacht hat, haben ihn alsbald von dem grossen Werte dieses Hilfsmittels überzeugt. *W. O.*

Lehrbuch der theoretischen Chemie von Dr. Wilhelm Vaubel. In zwei Bänden: I. Materie und Energie, Molekül und Lösung. II. Zustandsänderungen und chemische Umsetzungen. 736 und 793 Seiten. Berlin, J. Springer 1903. Preis M. 32.—.

Die Durchsicht zufälliger Proben aus den zwei starken Bänden des vorliegenden Werkes hat den Berichterstatter mit aufrichtigem Kummer erfüllt. Wieviel Zeit und Mühe ist hier aufgewendet worden, um ein wertloses, ja schädliches Produkt zu erzeugen; wieviel Hoffnungen mag der Verfasser in sein Werk hineingearbeitet haben, die sich als trügerisch erweisen müssen, welches beschämende Zeugnis für den Zustand im Geiste eines aus unsern Lehranstalten ausgebildeten und habilitierten Chemikers wird hier der Zukunft aufbewahrt! Und der Berichterstatter selbst muss sich fragen: ist das der Erfolg aus den Bemühungen, welche eine Reihe trefflicher Männer seit Jahrzehnten aufgewendet haben, um die Chemie zu einer rationellen Wissenschaft zu gestalten und in ihr eine ähnliche naturwissenschaftlich-kritische Denkweise heimisch zu machen, wie wir sie in der Astronomie und Physik gewöhnt sind?

Doch es hiesse den deutschen Chemikern schweres Unrecht tun, wenn man das vorliegende Buch als typisch für den Zustand ihrer Kenntnisse und Urteilsvermögens ansehe. Vielmehr handelt es sich hier um eine ausser der Regel stehende Erscheinung. Das eigentliche Denkgebiet des Verfassers sind die hypothetischen Vorstellungen von der räumlichen Beschaffenheit und Anordnung der gedachten Atome. Verführt durch die Erfolge, welche diese Vorstellungen nach gewissen Richtungen brachten, und unbeeinflusst durch ihre Misserfolge nach andern Richtungen, hat er gemeint, auf diesem Boden ein Lehrgebäude der theoretischen Chemie errichten zu können. Das grosse Gebiet der neuern allgemeinen Chemie, in welchen sogar die frühern unbestimmtern Atomvorstellungen ganz entbehrlich sind, die chemische Dynamik hat sich einer solchen Betrachtung

unzugänglich gezeigt, und so bildet insbesondere der zweite Band des vorliegenden Werkes ein Konglomerat übel gewählter und übel verstandener Auszüge aus den Schriften der grossen Männer, welche diesen glänzenden Teil des chemischen Lehrgebäudes errichtet haben. Wem dies Urteil zu hart erscheint, der versuche einmal, einige Dutzend Seiten aus dem Anfange des zweiten Bandes su lesen, und den leitenden Faden zu erkennen, an welchem die dort zusammengetragenen Citate aufgereiht sind.

Und die eignen Gedanken des Verfassers? In der Einleitung des zweiten Bandes steht S. 1 zu lesen: „Die Möglichkeit einer durch Formeln und Gesetze ausdrückbaren Veränderung des Zustandes oder der Zusammensetzung erstreckt sich nun, dank der eifrigen Forschung der letzten Jahrzehnte auf diesem Gebiete, auf eine stattliche Reihe von Erscheinungen.“ Und fünf Zeilen weiter: „Doch auch hier fehlt es noch durchaus an der Möglichkeit einer umfassenden mathematischen Behandlung der Reaktionen und Zustandsänderungen.“ Und das ist nicht etwa „aus dem Zusammenhange gerissen“, denn der dazwischen befindliche, hier ausgelassene Satz bezieht sich nur auf die thermodynamischen Grundsätze, das Massenwirkungsgesetz und die Phasenregel.

Das vorliegende Werk kann somit keinem Leser empfohlen werden.

W. O.

Physico-chemical Tables for the use of analysts, physicists, chemical manufacturers and scientific chemists, in 2 vols. by John Castell-Evans. Vol. I, chemical engeneering and physical chemistry. 548 S. London, Ch. Griffin & Co., Lim. 1902.

Die Tabellen bringen einen mathematischen, einen mechanischen und einen physiko-chemischen Teil; der letzte ist der grösste. Im ersten Teile sind ausser den gewöhnlichen Tabellen von Logarithmen, Reziproken, Potenzen, Wurzeln etc. auch andere Funktionen gegeben, darunter manche, die erst in neuerer Zeit, insbesondere durch die physikalische Chemie von praktischer Bedeutung geworden sind, ferner geometrische und trigonometrische Tabellen. Der mechanische Teil enthält neben Materialkonstanten zahlreiche Gewichtstabellen für Stäbe, Bleche, Röhren und dergl. Der physiko-chemische Teil endlich lässt sich kurz als ein Auszug der Tabellen von Landolt und Börnstein bezeichnen, aus welchem Werke das Material in sehr liberaler Weise herübergenommen ist. Leider hat der Verfasser diese seine Vorlage nicht genannt. Auch fehlen überall bestimmte Literaturangaben, so dass eine eventuell erforderliche Nachprüfung der Zahlen nicht leicht ausführbar erscheint.

Im allgemeinen scheint der Verfasser nicht ganz auf der Höhe seiner Aufgabe zu stehen. In den einleitenden Bemerkungen über Rechnen und den zweckmässigen Gebrauch der Tabellen ist mit keinem Worte von der fundamentalen Frage der Genauigkeitsgrenze und der angemessenen Anzahl von Dezimalstellen die Rede, und auch in den Tabellen selbst findet man gleichwertige Daten bald mit wenigen, bald mit vielen (durch Umrechnungen entstandenen) Stellen. Den deutschen Werken ähnlichen Inhalts und Zwecks, insbesondere dem klassischen „Landolt-Börnstein“ und dem überaus zweckmässigen „Küster“, steht es erheblich nach. *W. O.*

Physikalisches und natürliches Gleichgewicht zwischen den Modifikationen des Acetaldehyds. I.[1])

Von

R. Hollmann.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Inhalt:

1. Einleitung.

Die Gleichgewichte zwischen den Phasen solcher Stoffe, die einer reversiblen molekularen Umwandlung fähig sind, tragen je nach der Geschwindigkeit, mit welcher diese vor sich geht, und nach der Art der Behandlung solcher Systeme einen ganz verschiedenen Charakter. Die Erstarrungserscheinungen dieser Körper sind von Bancroft[2]) und Roozeboom[3]) behandelt worden. In den von den Schülern des erstern bearbeiteten Beispielen[4]) spielt der Zeitfaktor überall eine grosse Rolle: bei raschem Arbeiten verhalten sich die untersuchten Stoffe wie Systeme aus zwei Komponenten, während sie bei langsamer Behandlung das Verhalten von einheitlichen Körpern zeigen. Da die Zeit aus diesen Versuchen nicht eliminiert werden kann, sind die Resultate mehr qualitativer Art; auch erstrecken sie sich nur auf die Erscheinungen in der Nähe des Erstarrungsgebietes.

Mehr Aussicht darauf, das ganze Gebiet der Gleichgewichtserscheinungen, einschliesslich der Siedepunkte und kritischen Temperaturen, studieren zu können, schien bei der Modifikation des Acetaldehyds vor-

[1]) Die wichtigsten Resultate dieser Arbeit sind von Herrn Professor Bakhuis Roozeboom der Koninklije Akademie van Wetenschappen te Amsterdam in der Sitzung vom 27. September 1902 bereits mitgeteilt worden.

[2]) Journ. Phys. Chemistry **2**, 143 ff. (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **28**, 289 (1899).

[4]) Journ. Phys. Chemistry 2 ff. (Carveth, Soch, Cameron u. a.).

handen zu sein. Auf Veranlassung von Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom habe ich das Verhalten derselben untersucht.

Der Acetaldehyd und seine Polymeren, Paraldehyd und Metaldehyd, bieten den Vorteil, dass sie nach Kekulé und Zincke[1]) in Abwesenheit eines Katalysators beliebig lange Zeit praktisch unverändert bleiben und sich zu einander wie fremde Stoffe verhalten, während durch einen energisch wirkenden Katalysator, wie z. B. die starken Mineralsäuren, die molekulare Umwandlung so beschleunigt wird, dass in wenigen Minuten das der Versuchstemperatur entsprechende Konzentrationsverhältnis erreicht ist.

In einer spätern Abhandlung hat Bancroft[2]) die bis dahin bekannten Tatsachen über die Modifikationen des Aldehyds zusammengestellt und unter einen einheitlichen Gesichtspunkt der Duhemschen Lehre vom falschen Gleichgewicht gebracht. Die folgenden experimentellen Daten über das System Acetaldehyd + Paraldehyd bestätigen die dort ausgesprochene Erwartung und beantworten manche von Bancroft noch offen gelassene Frage. Von neuern experimentellen Arbeiten ist die von Turbaba[3]) zu erwähnen. Ausser den von ihm gesammelten praktischen Erfahrungen, die der Untersuchung zugute kamen, muss hier folgendes Haupresultat seiner Arbeit hervorgehoben werden. Alle angewandten Katalysatoren[4]) führen zu demselben Endzustande, und zwar enthält die flüssige Gleichgewichtsmischung bei 50·5° 60·6 Molek.-% Acetaldehyd.

Über den Gang der vorliegenden Untersuchung sei noch folgendes bemerkt. In erster Linie wurde die Lage der physikalischen Gleichgewichtskurven ohne Katalysator festgelegt. Die Konzentration einer Mischung, die in Gegenwart eines Katalysators ins Gleichgewicht gekommen ist (natürliches Gleichgewicht), ist dann aus den bekannten Kurven leicht abzuleiten, wenn man den Schmelz-, resp. Siedepunkt als Kriterium benutzt.

2. Darstellung und Reinigung der Aldehyde.

Alle Glasgerätschaften, mit denen die Aldehyde in Berührung kamen, wurden vorher einer ca. zweistündigen Behandlung mit hundertgrädigem strömenden Wasserdampf unterworfen, um eventuell am Glase haftende katalytisch wirksame Stoffe zu entfernen.

[1]) Lieb. Ann. **162**, 142 (1872). [2]) Journ. Phys. Chemistry **5**, 182 (1901).
[3]) Aus dem Gebiet der Katalyse. Tomsk. Verlag d. Techn. Hochschule 1901.
[4]) SO_2, $ZnSO_4$, HCl, $(COOH)_2.2H_2O$, H_3PO_4, CCl_3CO_2H, H_2SO_4, B_2O_3, CH_2ClCO_2H, $CdCl_2$, $HgCl_2$, $ZnCl_2$, $CuSO_4$.

a. Paraldehyd.

Durch mehrmaliges Destillieren des käuflichen Paraldehyds, wobei die mittlern Fraktionen gesondert aufgefangen wurden, entstanden schliesslich aus diesen zwei Fraktionen. Die eine vom Siedepunkt 121·5—123° diente später zur Darstellung des Acetaldehyds; die andere zwischen 123 und 124° aufgefangene Portion wurde über metallischem Natrium als wasserentziehendem Mittel destilliert, wobei ausserdem etwa noch vorhandene geringe Spuren Acetaldehyd verharzten. Der auf diese Weise gereinigte Paraldehyd zeigte den Anfangserstarrungspunkt 10·0°. Nach wiederholtem Ausfrieren wurde schliesslich der Schmelzpunkt $12{\cdot}55^0_{korr.}$ erhalten.

Turbaba[1]) hat einmal den Schmelzpunkt 12·61° erreicht, während der vom krystallisierten abgegossene flüssige Anteil bei 12·58° erstarrte. Kekulé und Zincke[2]) geben an, dass ihr Paraldehyd bei 10·5° schmolz, und Lieben[3]) gibt als Schmelzpunkt 12° an, während die Erstarrung erst unter 10°, resp. bei 7° erfolgte, so dass diese Zahlen als Schmelzpunkte ihrer Präparate anzusehen sind. Geuther und Cartmell[4]) geben als Schmelz- und Erstarrungspunkt + 10° an. Der Paraldehyd war nur durch Destillation gereinigt.

b. Acetaldehyd.

Nach Kekulé und Zincke[5]) wird durch Destillation von Paraldehyd mit etwas H_2SO_4 oder einem andern Katalysator Acetaldehyd erhalten. Zur Darstellung desselben diente die zwischen 121·5 und 123° aufgefangene Fraktion des Paraldehyds, wobei folgendermassen verfahren wurde. Ein Literkolben war mit einem aufsteigenden Kühler mit sechs kugelförmigen Erweiterungen verbunden. An diesen schloss sich mittels eines gläsernen Kniestückes ein schwach abwärts geneigter langer Liebigscher Kühler, dessen unteres Ende mit einem Vorstoss versehen war, der nach unten in ein enges Rohr auslief, welches in die verengten Öffnungen der zur Aufnahme des Aldehyds bestimmten Gefässe — Probiergläser und kleine Kölbchen — passte. Der Literkolben wurde zur Hälfte mit Paraldehyd gefüllt und zwei bis drei Tropfen konzentrierte H_2SO_4 als Katalysator hinzugefügt; als Siedeerleichterer wurden Platinschnitzel benutzt. Durch den Mantel des Kugelkühlers, der dazu bestimmt war, den unveränderten Paraldehyd zu kondensieren

[1]) Originalabhandlung S. 9. [2]) Loc. cit. S. 144.
[3]) Lieb. Ann. Suppl.-Bd. **1**, 115 (1861).
[4]) Lieb. Ann. **112**, 20 (1859).
[5]) Loc. cit. 138.

und nur den bei 21° siedenden Acetaldehyd hindurchzulassen, wurde Wasser von 23—25° geleitet. Das durch ein erhitztes Metallrohr geleitete Wasser passierte erst eine dreifach tubulierte Woulfsche Flasche, in deren mittlerm Tubulus ein Thermometer steckte, und gelangte dann in den Kühlmantel. Der Liebigsche Kühler, in welchem sich der Acetaldehyd kondensierte, wurde mit Eiswasser gespeist. Die zur Aufnahme des Aldehyds bestimmten Gefässe befanden sich in einer Kältemischung, deren Temperatur zwischen —15 und —20° schwankte. Diese Gefässe wurden sofort nach dem Füllen vor der Stichflamme zugeschmolzen, solange sie sich noch in der Kältemischung befanden.

Die später gewonnenen Resultate haben den beschriebenen Aufbau durchaus gerechtfertigt. Der aus dem bei +42° siedenden katalysierten Aldehydgemisch entweichende Dampf enthält nur 1·5 Mol.-% Paraldehyd, der im aufsteigenden Kühler vollständig kondensiert wurde. Orndorff und White[1]) benutzten zu diesem Zweck einen 1 m langen Hempelschen Aufsatz.

Der Siedepunkt des auf diese Weise dargestellten Acetaldehyds wurde im Lauf der Untersuchung mehrfach bestimmt, und zufällig in Zwischenräumen von je einen Monat. Gefunden wurde:

Siedepunkt:	20·8° korr.	bei 756 mm		Ältere Angaben:
	20·7°	„ 754 „		20·8° bei 759 mm (Landolt)
	20·9°	„ 761 „		19·8° „ 734 „ (Kopp).

Der Schmelzpunkt wurde zu —118·45° bestimmt, während Ladenburg[2]) —120·7° angibt.

c. Metaldehyd.

Der zur Darstellung des Metaldehyds erforderliche Acetaldehyd, aus welchem jener bei niedern Temperaturen in Gegenwart eines Katalysators neben Paraldehyd entsteht[3]), wurde wie oben erhalten. In den Destillierkolben kamen jetzt jedoch die Rückstände von der Paraldehydrektifikation, sowie die während der Arbeit abfallenden Reste. Die Vorlage, ein kleiner Erlenmeyerscher Kolben, befand sich in einer Kältemischung. Als Katalysator diente ein Tropfen konzentrierte HCl, welche schon am Anfang der Destillation in die Vorlage gebracht wurde. In 25 Minuten wurden 200 g Acetaldehyd erhalten, der von Metaldehydnadeln durchsetzt war. Das hiervon abfiltrierte flüssige Aldehydgemisch wurde mit Hilfe eines Scheidetrichters, der neben dem Rückfluss-

---

[1]) Americ. Chem. Journ. **16**, 57 (1894).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1821 (1899).
[3]) Kekulé und Zincke, loc. cit. S. **142** u. **145**ff.

kühler durch den Pfropfen des Destillierkolbens geführt war, wieder in diesen zurückgebracht; die Destillation brauchte dann nicht unterbrochen zu werden. Der aus 200 g Acetaldehyd gewonnene Metaldehyd wog nach dem Trocknen 1·6 g. Eine grössere Menge Metaldehyd konnte aus derselben Menge Acetaldehyd nie erhalten werden.

Der rohe Metaldehyd, der reichliche Flüssigkeitseinschlüsse enthielt, wurde aus siedendem Chloroform umkrystallisiert. Da er jedoch nach Orndorff und White[1]) bei 60° schon sehr rasch zerfällt, darf er nur kurze Zeit dieser Temperatur ausgesetzt werden. Dieses wurde durch folgende Anordnung erreicht. Ein kleines Kölbchen von ca. 150 ccm Inhalt wurde wie eine Spritzflasche eingerichtet, und nachdem es zur Hälfte mit Chloroform gefüllt war, dieses zum Sieden erhitzt. Durch Verschliessen des kurzen Rohres, dessen herausragendes Ende zu diesem Zweck ein kurzes Stück Gummischlauch trug, das nur abgeknickt zu werden brauchte, wurde das Chloroform durch den eigenen Dampfdruck durch das andere, am Ende ausgezogene Rohr ausgetrieben. Der Strahl wurde auf ein Filter gerichtet, auf dem sich der rohe Metaldehyd befand. Die abfliessende Lösung wurde in einer mit Eiswasser gekühlten Vorlage aufgefangen und der ausgeschiedene reine Metaldehyd abfiltriert. Derselbe wies unter dem Mikroskop keine Einschlüsse mehr auf. Aus 3 g rohen Metaldehyds wurden nach dem Umkrystallisieren in kleinern Portionen 2·8 g erhalten.

3. Die Gleichgewichte im System Acetaldehyd + Paraldehyd.

a. Die Schmelzpunkte und der natürliche Schmelzpunkt.

Bestimmung der Schmelzpunkte Nr. 1—31 (s. Tab. 1, auf folg. S.). Nachdem der Schmelzpunkt einer gewogenen Menge Paraldehyd in einem gewöhnlichen Beckmannschen Gefrierapparat bestimmt war, wurden nach und nach die in der vierten Kolumne umstehender Tabelle 1 angegebenen Mengen Acetaldehyd hinzugefügt. Das Abwägen derselben geschah in einer Wägepipette, die eine rohe willkürliche Teilung besass. Der Acetaldehyd wurde den vorhin erwähnten zugeschmolzenen Probiergläsern entnommen, die unmittelbar vor dem Gebrauch geöffnet wurden, und mit Hilfe eines dünnen Gummischlauches mit gläsernem Mundstück, in welchem sich ein Pfropfen aus Baumwolle befand, in die Pipette gesaugt. Letztere hing die ganze Zeit über an der Wage. Zum Hineinbringen des Aldehyds wurde der seitliche Stutzen des Gefrierrohres durch die geöffnete Seitentür des Wagekastens über die Spitze der Pipette geschoben und durch Blasen mit dem Munde die gewünschte

[1]) Loc. cit.

Tabelle 1.

Nr.	Zeichen[1]	g Paraldehyd	g Acetaldehyd	Zugewogene Menge Acetaldehyd	X Mol.-% Paraldehyd	Schmelzpunkte T korr.	Bemerkungen
1	B +	23·00	—		100·0	+ 12·55°	Hg-Thermometer in 0·1° Wasser und Eis
2	+	„	0·589	0·589	92·8	8·90	
3	+	„	1·049	0·460	87·9	6·60	
4	+	„	1·673	0·624	82·1	3·70	
5	+	„	2·330	0·657	76·7	0·93	Eis und $NaCl$ Toluolthermometer in 0·2°
6	+	„	2·877	0·547	72·7	— 1·02	
7	+	„	3·671	0·794	67·6	4·00	
8	+	„	4·440	0·769	63·3	6·65	
9	+	„	5·454	1·014	58·4	9·10	
10	+	„	6·403	0·949	54·5	11·1	
11	+	„	6·950	0·547	52·5	12·2	
12	+	„	7·889	0·939	49·3	14·1	
13	+	„	9·014	1·125	46·0	16·4	
14	⊙	16·69	5·290	—	51·3	13·0	
15	⊙	„	6·975	1·685	44·4	17·7	
16	⊙	„	9·046	2·071	38·1	23·0	Alkohol u. feste CO_2 Toluolthermometer Alkoholthermometer in 1·0°
17	⊙	„	10·588	1·542	34·5	26·5	
18	⊙	„	12·228	1·640	31·3	29·8	
19	⊙	„	14·371	2·143	27·9	33·7	
20	△	11·182	9·382	—	28·4	33·0	
21	△	„	11·436	2·054	24·5	38·0	
22	△	„	13·449	2·013	21·7	42·6	
23	△	„	15·719	2·270	19·2	46·5 / 47·0	
24	△	„	18·565	2·846	16·7	52·5	
25	△	„	22·154	3·589	14·4	58·2	
26	△	„	24·946	2·792	13·0	62·0	
27	△	„	28·171	3·225	11·7	65·8	
28	△	„	31·326	3·155	10·6	68·5	
29	◇	5·500	14·905	—	10·9	68·0	
30	◇	„	16·779	1·874	9·8	71·5	
31	◇	„	19·372	2·593	8·6	77·5	
32	□	1·620	11·834	—	4·4	91·76	Thermoelement. Siedendes C_2H_4
33	□	1·315	12·886	—	3·3	113·51	
34	□	0·524	10·837	—	1·6	119·18	
35	□	0·331	14·270	—	0·8	119·27	
36	A □	—	—		0·0	118·45	
37	C		Eutektischer Punkt:		1·4	—119·9	Extrapoliert
38	· D		Nat. Schmelzpunkt:		88·3	+ 6·75	Hg-Therm. in 0·1°

Menge Aldehyd ausgetrieben, die an der Teilung annähernd richtig geschätzt werden konnte. Eine zweite Wägung ergab die Menge des zu-

[1]) Siehe Fig. 2, S. 9 und Fig. 5, S. 22.

gesetzten Aldehyds genau bis auf ± 0·0003 g. Da die ausgetriebene Menge ungefähr bekannt war, wurden von vornherein die erforderlichen Gewichtsstücke auf die andere Wagschale gelegt, so dass die Wägung rasch ausgeführt werden konnte, wobei die Verdunstung keinen grössern als den angegebenen Fehler verursachte. In der Zeit von dieser zweiten Wägung bis zur ersten des folgenden Versuches waren aus der Pipette nicht mehr als 2—3 mg verdunstet.

Die Versuche Nr. 1—13 wurden unmittelbar nacheinander ausgeführt. Da zu jedem Versuch zwei Wägungen gehörten, konnten die Wägungsfehler schon einen bedeutenden Einfluss auf die Genauigkeit der letzten Bestimmungen ausüben. Um diese zu kontrollieren, wurde eine neue Mischung hergestellt (Nr. 14), deren Konzentration zwischen den zuletzt bestimmten lag. Der Schmelzpunkt (siehe Fig. 2, S. 9) liegt genau auf der Kurve, welche durch die mit einem stehenden + bezeichneten Punkte der vorigen Versuchsreihe gezogen ist. Durch weitere Zusätze von Acetaldehyd zu dieser neuen Mischung wurden nacheinander Nr. 14—19 bestimmt. Nr. 20 diente wieder zur Kontrolle der vorhergegangenen Versuche, ebenso Nr. 29.

Die Schmelzpunkte wurden stets mehrere Male nach vorhergegangenem vollständigen oder teilweisen Auftauen des Paraldehyds bestimmt, um sicher zu sein, dass infolge der Unterkühlung keine groben Fehler vorkamen. Meist krystallisierten die Mischungen spontan ohne Unterkühlung, doch wurden die Schmelzpunkte stets auch nach Unterkühlung um 0·2—0·3° unter besondern Vorsichtsmassregeln im Gebrauch des Rührers bestimmt, nachdem ihre Lage von der andern Seite her schon ungefähr bestimmt war.

In den Versuchen Nr. 1—9 dient ein in 0·1° geteiltes Quecksilberthermometer. Das Toluolthermometer in 0·2° von Baudin in Paris, welches bei den Verss. Nr. 10—23 benutzt wurde, nahm die Temperatur viel langsamer an, als die Aldehyde, so dass es bei der ersten Krystallausscheidung um 0·5—1° zu hohe Temperatur anzeigte. Nachdem das Schmelzgefäss herausgehoben war, liess man den Paraldehyd wieder schmelzen, wobei der Thermometerfaden sank, und als er gerade anfing wieder langsam zu steigen, wurde das Rohr in den Kühlmantel zurückgebracht und der Schmelzpunkt wie oben genauer bestimmt. Da die Skala des Totuolthermometers nur bis — 50° reichte, musste bei den folgenden Versuchen Nr. 23—31 ein Alkoholthermometer in ganzen Graden benutzt werden, dessen Angaben in der Tabelle nur unkorrigiert wiedergegeben werden können.

Die Temperatur des Bades wurde immer so reguliert, dass sie nicht

zu tief, etwa 3—5° unter dem zu bestimmenden Schmelzpunkte lag. Bei den Versuchen Nr. 16—31 wurde aus ökonomischen Rücksichten ein engeres doppelwandiges Gefäss mit engem Luftmantel, der bei Nr. 29—31 auch fortblieb, zur Aufnahme der Kältemischung benutzt.

Bestimmung der Schmelzpunkte Nr. 32—36. Die Möglichkeit, den Schmelzpunkt des Acetaldehyds und der niedrig schmelzenden Mischungen bestimmen zu können, verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Herrn Prof. H. Kamerlingh Onnes in Leiden, der mir die Benutzung seines Äthylenbades freundlichst gestattete, dessen Regulierung er selbst in der Hand hatte. Ich erlaube mir, Herrn Prof. Kamerlingh Onnes auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

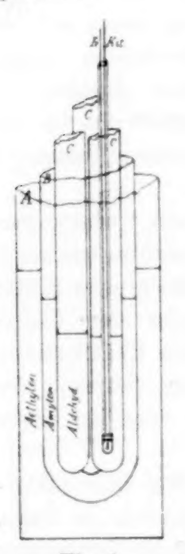


Fig. 1.

Die Anordnung der Versuche zeigt nebenstehende schematische Fig. 1, welche nur die untern Teile der Apparate wiedergibt. In das Äthylenbad *A* tauchte ein 4 cm weites, unten geschlossenes Rohr *B*, in welches Amylen gegossen wurde, das bei den benutzten Temperaturen noch nicht erstarrte. Das Niveau des Amylens stand etwas tiefer als das Äthylen im äussern Gefäss. Durch den das Rohr *B* oben verschliessenden Pfropfen führten je drei Schmelzröhren *C* von 75 cm Länge und 1·5 cm Durchmesser, die ihrerseits durch Korkstopfen verschlossen werden konnten. Die Einschaltung des Rohres *B* machte es möglich, die Röhren *C* samt dem Stopfen durch neue zu ersetzen, ohne das verflüssigte Äthylen mit der Luft in Berührung zu bringen, so dass alle Versuche unmittelbar nacheinander ausgeführt werden konnten. Rührer in *A*, *B* und *C* sorgten für den Temperaturausgleich. Die Temperaturen wurden mittels eines Thermoelements *T* (Eisen-Konstantandrähte in einem Glasrohr, welches unten durch eine verzinnte Kupferkappe verschlossen war) von Herrn C. A. Crommelin bestimmt, dem ich für seine freundliche Unterstützung und die Berechnung der Temperaturen aus seinen elektrischen Messungen zu grossem Danke verpflichtet bin.

Die ganze Anordnung weicht somit von derjenigen eines gewöhnlichen Beckmannschen Gefrierapparates nur insofern ab, als in *B* statt Luft der bessern Wärmeleitung wegen eine Flüssigkeit zur Anwendung kam.

Bei der Ausführung der Schmelzpunktsbestimmungen wurde fol-

gendermassen verfahren. Nachdem die Röhren *C* mit verschiedenen Mischungen, resp. reinem Aldehyd beschickt waren, wurde in die Mischung, welche bei sinkender Temperatur des Bades voraussichtlich zuerst erstarren würde, das Thermoelement eingesenkt und der Platinrührer betätigt. Das Thermoelement und der Rührer waren durch den Kork geführt, welcher die Schmelzröhre oben verschloss, und der Rührer mittels eines dünnen verzinnten Stahldrahtes in Bewegung gesetzt, der durch eine in den Kork gesteckte dickwandige Glaskapillare ging. Der das Rohr *B* verschliessende Stopfen wurde mit den Röhren *C* so eingestellt, dass jedesmal dasjenige Rohr, in welchem die Erstarrung vor sich ging, durch die Fenster des Badgefässes beobachtet werden konnte. Der Moment der ersten Krystallausscheidung wurde dem Beobachter an den elektrischen Messapparaten signalisiert und von diesem die Messung ausgeführt. Gleichzeitig wurde die bis dahin sinkende Temperatur des Bades konstant gehalten. Nachdem die Messung ausgeführt war, wurde das Thermoelement mit dem Rührer herausgehoben mit Acetaldehyd abgespült, um die Wasserniederschläge abzuwaschen, und ins nächste Rohr gesenkt. Weiter wurde wie oben verfahren.

Durch die Versuche Nr. 35 und 36 und Nr. 33 und 34 ist die Richtung der Kurven, wo Acet-, resp. Paraldehyd als feste Phase auftritt, genau bestimmt, und der eutektische Punkt *C* (Fig. 5 Seite 22) lässt sich zu — 119·9° und 1·4 Mol.-% Paraldehyd extrapolieren.

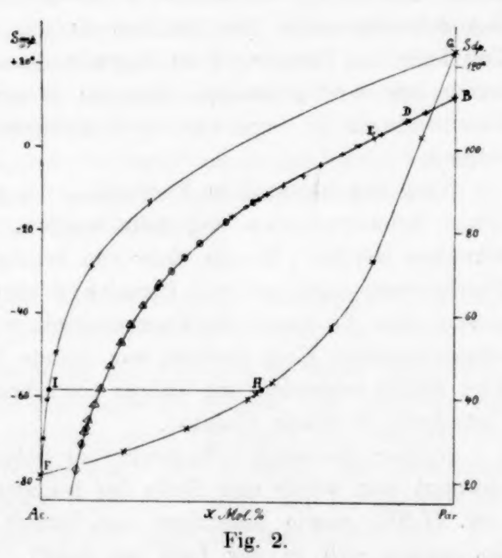


Fig. 2.

Der Berechnung der Konzentrationen ist für den Acetaldehyd das der einfachen Molekularformel CH_3COH entsprechende Molekulargewicht 34 zu grunde gelegt, während dem Paraldehyd nach Kekulé und Zincke[1]) die dreifache Molekularformel $(CH_3COH)_3 = 102$ zukommt. Die Schmelz-

[1]) Loc. cit. S. 145.

kurve des Paraldehyds sinkt bei zunehmendem Acetaldehydgehalt vom Schmelzpunkte des erstern 12·55° (Punkt *B*) anfangs genau proportional dem molekularen Prozentgehalt bis + 27 Mol.-% Acetaldehyd und — 1°, d. h. rund um 0·5° pro 1 Mol.-%. Von hier an krümmt sie sich immer stärker abwärts.

Der natürliche Schmelzpunkt. Bancroft[1]) hat die Temperatur, bei welcher die reversible Umwandlung zwischen den Komponenten eines flüssigen Gemisches zum Gleichgewicht gekommen ist, und das Gemisch zugleich erstarrt, den „natürlichen" Schmelzpunkt desselben genannt. Von einem eutektischen Punkt unterscheidet sich dieser dadurch, dass nur eine der beiden Komponenten in der festen Phase anwesend ist. Das durch die Ausscheidung derselben gestörte Gleichgewicht in der flüssigen Phase wird durch die hier erfolgende Umwandlung sofort wieder hergestellt, so dass das ganze Gemisch bei dieser Temperatur zu einem festen Körper erstarrt.

Was das System 3 Acetaldehyd ⇄ Paraldehyd betrifft, so geht die Umwandlung bei gewöhnlicher Temperatur so langsam vor sich, dass der natürliche Schmelzpunkt wohl erst nach Jahren erreicht werden kann. Turbaba[2]) beobachtete im Laufe von 7 ²/₃ Monaten ein Sinken des Schmelzpunktes des Paraldehyds um nur 0·48°; während dieser Zeit hatte der Paraldehyd im zugeschmolzenen Rohr in einem Thermostaten bei 50·5° gestanden. Dagegen können die oben beschriebenen Erscheinungen in Gegenwart eines Katalysators sehr scharf beobachtet werden.

Von den zahlreichen Versuchen, die zur Bestimmung des natürlichen Schmelzpunktes angestellt wurden, sollen hier nur zwei beschrieben werden. In ein Rohr von beiläufig 12 cm Länge und 2 cm Durchmesser wurde so viel Paraldehyd vom Schmelzpunkt 12·45° gegossen, dass die Kugel des Thermometers, welches durch den das Rohr verschliessenden Kork gesteckt war, gerade bedeckt wurde. Durch den Kork führte ausserdem ein Rührer aus einem spiralförmig gewundenen Platindraht an einem Glasstiel.

Erster Versuch. Nachdem der Schmelzpunkt des Paraldehyds bestimmt war, wurde eine Stelle des hochgezogenen Rührers mit etwas konz. H_2SO_4 gerade befeuchtet und lebhaft gerührt. Das Schmelzgefäss befand sich in der Luft bei + 19°. Da die Reaktion Paraldehyd → 3 Acetaldehyd unter Wärmeabsorption verläuft, kühlt sich das Reaktionsgemisch ab. Während die Paraldehydausscheidung anfangs

[1]) Loc. cit. S. 145. [2]) Loc. cit. S. 10.

zunahm, sank die Temperatur in 6 Min. um 3°. Dabei wurde ein Teil der Schmelzkurve *BC*, Fig. 2, von *B* nach *D* hin durchlaufen. Das Gefäss wurde nun in ein Bad von 0° getaucht, nachdem vorher alles geschmolzen war, und nach Unterkühlung bis 6° stieg die Temperatur bei der Krystallisation bis 6·75°, um dann konstant zu bleiben.

Zweiter Versuch. Ohne das nach den vorhergegangenen Versuchen entleerte Gefäss auszuwaschen, wurde reiner Acetaldehyd hineingegossen. Die zurückgebliebene Menge H_2SO_4 genügte, um die Katalyse zu bewirken. Trotzdem das Gefäss sich in einem Bade von 0° befand, stieg die Temperatur unter lebhaftem Sieden in 1 Min. bis + 30°. Beim Abkühlen fing die Krystallisation bei + 2·8° an (Punkt *E* auf Fig. 2). Während nun die Paraldehydausscheidung fortwährend zunahm, stieg die Temperatur in 25 Min. auf 6·75°; dabei wurde das Stück *ED* der Schmelzkurve durchlaufen.

Die andern Versuche decken sich vollständig mit den eben beschriebenen. So wurde z. B. nach dem ersten der beschriebenen etwas reiner Acetaldehyd hinzugefügt, worauf der Schmelzpunkt von 2·8 bis 6·75° stieg und dort stehen blieb; ebenso sank der Schmelzpunkt auf erneuten Zusatz von Paraldehyd von 8·6 bis 6·75°, nach Unterkühlung um 0·2°. Hervorzuheben ist noch der Umstand, dass eine sichtbare Zersetzung der Aldehyde durch den Katalysator, welche an einer dabei auftretenden braunen Färbung zu erkennen gewesen wäre, während der Dauer der Versuche nicht stattfand.

Der natürliche Schmelzpunkt ist somit von beiden Seiten her übereinstimmend zu 6·75° gefunden worden[1]). Die flüssige Phase enthält bei dieser Temperatur 88·3 % Mol.-Paraldehyd.

b. Die Siedepunkte und der natürliche Siedepunkt. Die Zusammensetzung des beim Sieden entweichenden Dampfes.

Die Siedepunkte. Ohne auf die Vorversuche näher einzugehen, welche lediglich zu dem Zweck angestellt wurden, die Brauchbarkeit des benutzten Apparats zu erproben, gehe ich gleich zur Beschreibung desselben an der Hand umstehender Fig. 3 über. Als Siedegefäss diente ein ca. 75 ccm fassendes Rohr *A*. Durch den gutschliessenden Korkstopfen wurde ein kleines in 0·2° geteiltes Thermometer nach Anschütz *T*, welches bis in die Flüssigkeit reichte, und ein Rohr *R* gesteckt, dessen unteres Ende bis in das als Siedeerleichterer dienende Porzellanschrot *P* führte und im obern weitern Teil eine seitliche Öffnung *O*

[1]) Dieser Befund spricht auch für die Reinheit des angewandten Acetaldehyds.

besass. In diesem Rohr wurde oben mittels eines dichten Korkstopfens das unten schräg abgeschliffene Ende des spiralförmigen Rückflusskühlers *K* befestigt, der in gestrecktem Zustande 135 cm lang war. Das Kühlrohr, von dem hier nur der untere Teil gezeichnet ist, war von einer umgekehrten grossen Flasche *B* mit abgesprengtem Boden umgeben, in welche zerkleinertes Eis und Wasser kamen. In dem Masse, wie das Eis auftaute, wurde es von oben her durch neues ersetzt und das überschüssige Wasser durch das verschliessbare Rohr *C* abgeleitet.

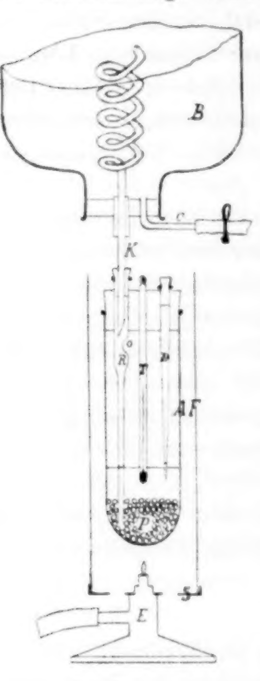


Fig. 3.

Um die Verdunstungsverluste während der Wägungen zu verringern, musste die verdunstende Oberfläche möglichst verkleinert werden. Diesem Zwecke diente das unten stark verengte Rohr *D*, welches oben gewöhnlich durch einen Kork verschlossen war. Da es bis unter das Niveau der Flüssigkeit hinabreichte, erfüllte es seinen Zweck sehr gut. Der Pfropfen wurde nur dann gelüftet, wenn neue Mengen Aldehyd in das Gefäss zu bringen waren. Unterdessen wurde das Rohr *R* durch einen Kork verschlossen.

Die Heizung wurde durch den Brenner *E* bewerkstelligt. Auf einer mehrfach durchbohrten Scheibe *S* ruhte ein weiter Lampencylinder *F*, der das Siederohr seiner ganzen Länge nach einhüllte. Die Temperatur im Luftmantel zwischen *A* und *F*, etwa in halber Höhe gemessen, betrug 45°, als eine Alkoholäthermischung bei 50° siedete. Die bei verschiedener Stellung und Grösse der Heizflamme beobachteten Temperaturen, bei denen gerade ruhiges, gleichmässiges Sieden stattfand, waren sehr gut konstant und wichen voneinander um nicht mehr als ± 0·05° ab. Dieses kann als Fehlergrenze folgender Bestimmungen angesehen werden (siehe auch Fig. 2, S. 9).

Der Siedepunkt des reinen Acetaldehyds Nr. 1 ist, wie vorhin erwähnt wurde, mehrfach bestimmt worden. In nachstehender Tabelle ist der Siedepunkt 20·8° aufgenommen worden, weil der zugehörige Druck mit dem der folgenden Versuche am besten übereinstimmt. Die ganz kleine Heizflamme befand sich 15 cm vom Boden des Siederohrs, und die von 5 zu 5 Min. notierte Temperatur war durch 25 Min. konstant.

Die Kondensation im Spiralkühler war so vollständig, dass am obern Ende desselben gar kein Aldehydgeruch wahrgenommen werden konnte.

Tabelle 2.

Nr.	Zeichen[1]	Menge des siedenden Gemisches	x Mol.-% Paraldehyd	Siedepunkt $T_{korr.}$	Barometerstand h mm Hg
1.	× F	—	0·0	20·8	756
2.	×	± 10 g	20·1	26·9	755
3.	×	15	34·9	32·5	755
4.	×	22	50·1	39·6	755
5.	×	11	52·3	40·9	762
6.	×	11	56·1	43·4	762
7.	×	13	70·3	56·9	761
8.	×	14	79·8	± 72·7	760
9.	×	15	91·6	± 103	760
10.	× G	—	100·0	123·7	756
11.	· H	Natürlicher Siedepunkt	53·4	41·6	761

Die Konzentrationen von Nr. 2 und 5 bis 9 wurden durch direktes Wägen im Siederohr bestimmt, die von Nr. 3 und 4 durch Hinzufügen gewogener Mengen Paraldehyd zu Nr. 2. Der Verdunstungsverlust zwischen zwei Versuchen betrug dabei 0·01 g. Diese Menge wurde bei der Berechnung der Konzentrationen von der zu Versuch Nr. 2, resp. Nr. 3 gewogenen Menge Acetaldehyd abgezogen.

Die Siedepunkte von Nr. 8 und 9 konnten nur in erster Annäherung an die wahren Werte bestimmt werden. Während die Kondensation des Dampfes nach eingetretenem Sieden von den Wänden des Siederohrs allmählich hinauf in den Kühler rückte, stieg die Temperatur um 2·5, resp. 5°. Es ist dies dadurch zu erklären, dass die Konzentration der flüssigen Phase durch die stärkere Verdampfung des Acetaldehyds sich veränderte und die zurückbleibende Mischung infolgedessen einen höhern Siedepunkt haben musste als diejenige, von welcher ausgegangen wurde. Eine geringe Konzentrationsänderung zu Gunsten des Paraldehyds hat aber in diesem steilen Teil der Siedekurve (vgl. Fig. 2, S. 9) schon einen sehr grossen Einfluss auf den Siedepunkt der Mischung. In der Tabelle sind die beim Eintreten des Siedens beobachteten Temperaturen angegeben worden.

Der Siedepunkt des Paraldehyds Nr. 10 ist nicht mit einem solchen vom Schmelzpunkt 12·55° bestimmt worden, sondern an drei Präparaten mit etwas niedrigern Schmelzpunkten, die successive beim Ausfrieren des Paraldehyds erhalten wurden. Zur bessern Übersicht sind sie mit den entsprechenden bei 756 mm bestimmten Siedepunkten zusammengestellt.

[1]) Siehe Fig. 2, S. 9 und Fig. 5, S. 22.

	Schmelzpunkt	Siedepunkt	$\frac{\Delta\,\text{Siedepunkt}}{\Delta\,\text{Schmelzp.}}$
Paraldehyd:	10·35° korr.	123·2° korr.	
	11·65°	123·5°	0·23
	12·15°	123·6°	0·20

Die angeführten Siedepunkte wurden zweimal bestimmt, und zwar befand zich dabei die Thermometerkugel einmal in der Flüssigkeit und dann im Dampf. Die beobachteten Temperaturen stimmten vollkommen miteinander überein und waren während der Dauer der Beobachtungen, d. i. 10 bis 15 Min. lang, ganz konstant. In der dritten Spalte obiger kleinen Tabelle ist die Veränderung des Siedepunktes pro 1° Schmelzpunktdifferenz der verschiedenen Präparate angegeben. Daraus lässt sich für einen Paraldehyd vom Schmelzpunkt 12·55° der Siedepunkt 123·7° bei 756 mm berechnen. Dieser Wert ist auch in der Tabelle 2 angegeben.

Der natürliche Siedepunkt. Der dem natürlichen Schmelzpunkt analoge natürliche Siedepunkt wurde mit demselben Fig. 3 wiedergegebenen Apparat bestimmt. Als Katalysator diente wieder eine Spur H_2SO_4. Das Gleichgewichtsgemisch siedete eine Stunde lang konstant bei 41·6° korr.[1]). Erst gegen Ende des Versuchs zeigten sich Spuren einer Zersetzung in Gestalt kleiner brauner Tröpfchen. Da in der Nähe dieser Temperatur mehrere Bestimmungen mit Gemischen von bekannter Zusammensetzung gemacht worden sind (siehe Nr. 4 bis 6, Tabelle 2), kann die Konzentration beim natürlichen Siedepunkt mit grosser Sicherheit interpoliert werden. Sie entspricht 53·4 Mol.-% Paraldehyd.

Die Zusammensetzung des beim Sieden entweichenden Dampfes wurde mit einem in Fig. 4 wiedergegebenen Apparat bestimmt. Durch den einen Kolben A von etwa 300 ccm Inhalt verschliessenden Kork wurde das Ende eines wie beim Apparat Fig. 3 eingerichteten Kühlers K_1, ein bis in die Flüssigkeit reichendes Anschützsches Thermometer T in 0·2° und die elektrische Heizvorrichtung E gesteckt. Diese bestand aus zwei dickern Platindrähten, die in ein Glasrohr eingeschmolzen waren. Die unten herausragenden Enden derselben wurden durch einen sehr dünnen, etwas aufgewundenen Platindraht miteinander verbunden, während die obern Enden mit einer Akkumulatorenbatterie in Verbindung standen. In die Leitung war ein Rheostat und ein Ampèremeter eingeschaltet. In den Hals des Siedekolbens war ein mehrfach gebogenes Rohr BD angeschmolzen, welches bei C durch

[1]) Kekulé und Zincke (loc. cit. 139) beobachteten bei der Destillation mit H_2SO_4 44—45° in der siedenden Flüssigkeit.

einen Glashahn verschlossen werden konnte. An dieses Rohr schloss sich ein spiralförmiger Kühler K_2 mit Eiskühlung, der gestreckt 115 cm mass, und an diesen ein kleines, als Siedegefäss dienendes Rohr *F* mit Porzellanschrot als Siedeerleichterer. Der Kolben *A* befand sich bis nahe an den Pfropfen im Wasserbade *W*, dessen Temperatur an einem nicht gezeichneten Thermometer abgelesen werden konnte. Der Rührer *R*, ein zu einer Spirale gewundener Glasstreifen, brachte bei rascher Rotation einen sehr kräftigen auf- oder absteigenden Strudel hervor. Zwischen dem Wasserbade und dem Kühlgefäss K_2 war ein Schirm *S* aus mehrfach zusammengefaltetem Asbestpapier angebracht. Die Bestimmung der einzelnen Teile dieses Apparats wird sich aus der Beschreibung der damit angestellten Versuche ergeben. Die zunächst mit Alkoholäthermischungen angestellten Vorversuche hatten zum Zweck:

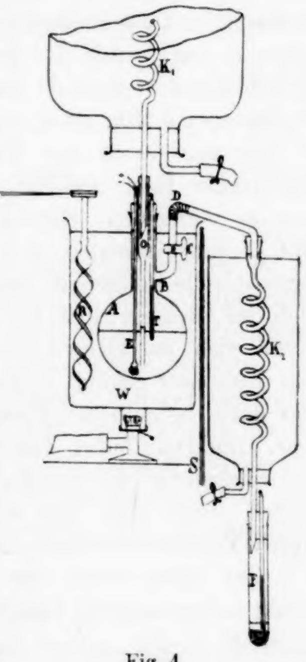


Fig. 4.

1. festzustellen, ob im kleinen Siederohr *F* dieselben Siedepunkte erhalten werden konnten, wie im Apparat Fig. 3, und welche Bedingungen dazu eingehalten werden mussten. Da diese Versuche ein befriedigendes Resultat hatten, kann die mit dem grössern Siedeapparat festgestellte Siedekurve zur Ableitung der Konzentration einer Aldehydmischung aus ihrem Siedepunkt benutzt werden.

2. Bei konstanter Badtemperatur sollte der Einfluss der Stromstärke *J* in der Heizvorrichtung auf den beobachteten Siedepunkt, und

3. bei konstanter Stromstärke der Einfluss der Badtemperatur auf den Siedepunkt ermittelt werden.

Es zeigte sich, dass bei $J = 1{\cdot}0$ bis 1·5 Amp. der Siedepunkt eines bei 41·6° siedenden Gemisches konstant war, wenn die Badtemperatur 1° höher war. Schwächere Ströme hoben die Überhitzung durch das Bad nicht ganz auf.

Bei konstanter Stromstärke von 1·2 Amp. wurde die Badtemperatur von 27° an allmählich gehoben. Als das Bad die Temperatur 41·6° erreicht hatte, trat im Kolben bei derselben Temperatur ruhiges Sieden ein, und der Siedepunkt blieb noch konstant 41·6°, als die Badtempe-

ratur 1·5° höher war. Bei noch wärmerm Bade mussten stärkere Ströme angewandt werden, um die Überhitzung durch das Bad aufzuheben. So siedete z. B. das Gemisch unverändert bei 41·6° bei einer Badtemperatur von 44·0° und $J = 1{\cdot}5$ Amp.

Bei den Versuchen zur Ermittlung der Dampfkonzentration wurde demnach folgendermassen verfahren. In den Kolben *A* wurden ca. 150 g eines Aldehydgemisches gebracht, dessen Konzentration durch rohes Abwägen der Komponenten ungefähr bekannt war, und der Apparat zusammengestellt. Hierauf wurde die elektrische Heizung in Gang gebracht und die Badtemperatur langsam gehoben. Als das Sieden eingetreten war, wurde die Temperatur des Bades 0·5 bis 1·0° über dem beobachteten Siedepunkt konstant gehalten, und nachdem letzterer sich durch etwa 5 Min. als unverändert erwiesen hatte, der Hahn *C* geöffnet. Vorher war durch eine kleine Gasflamme das bei *D* mit Kupferdraht umwickelte Rohr erwärmt worden, um Rückflusskondensation zum Kolben zu vermeiden. Hinsichtlich des nun sehr langsam durch das Rohr *BCD* entweichenden und im untern Kühler kondensierten Dampfes besteht volle Sicherheit, dass er sich mit der siedenden Flüssigkeit wirklich im Gleichgewicht befindet. Die Destillation wurde abgebrochen, wenn sich im kleinen Siederohr *F*, welches während der Destillation mit Eiswasser gekühlt wurde, so viel angesammelt hatte, dass die Kugel des darin befindlichen Thermometers gerade von der Flüssigkeit bedeckt war. Die Destillation dauerte ungefähr 15 Min., und schliesslich wurde der Siedepunkt des Destillates bestimmt. Nach Beendigung eines Versuches wurde aus dem abgekühlten Kolben ein Teil des Gemisches durch Paraldehyd ersetzt und weiter wie oben verfahren.

Zur Bestimmung der Konzentration des beim natürlichen Siedepunkt entweichenden Dampfes wurde ein mit konz. H_2SO_4 befeuchteter Glasstab in das zuletzt benutzte Aldehydgemisch getaucht und das Destillat im grössern Siedegefäss vom Apparat Fig. 3 aufgefangen.

Ausser bei diesem letzten Versuch stieg natürlich der Siedepunkt der Gemische während der Destillation, da der Dampf sehr viel reicher an Acetaldehyd ist als die Flüssigkeit. Die Temperatur stieg dabei um so rascher, je mehr Paraldehyd im ursprünglichen Gemisch vorhanden war, entsprechend dem steilen Anstieg der Siedekurve auf der Paraldehydseite. In Tabelle 3 sind daher die Temperaturen angegeben, die beim Anfang und Ende jeder Destillation beobachtet wurden. Zur Bestimmung der Konzentration wurde das Mittel von beiden benutzt, indem auf der bekannten Siedekurve die dieser Temperatur entsprechende Konzentration aufgesucht wurde. Für die Interpolation wurde die Siede-

kurve in grösserm Massstabe in Millimeterpapier eingetragen, und zwar entsprach dabei 1 mm 0·2°, resp. 0·1 Mol.%.

Tabelle 3.

Nr.	Siedende Gemische		Dauer der Destillation in Min.	Destillate		Zeichen[1])	Barometerstand h mm Hg
	Siedepunkt $T_{\text{korr.}}$	x Mol.-% Paraldehyd		Siedepunkt $T_{\text{korr.}}$	x Mol.-% Paraldehyd		
1.	29·6, 29·7 } 29·6°	27·3%	15 Min	21·0°	0·7%	×	760·3 mm
2.	38·8, 39·2 } 39·0°	49·0	15 „	21·1	1·1	×	760·3
3.	50·2, 51·0 } 50·6°	64·4	20 „	21·8	3·4	×	760·4
4.	69·7, 72·7 } 71·2°	± 79	12 „	24·4	12·2	×	760·5
5.	84·7, 88·7 } 86·7°	± 85·5	10 „	29·2	26·2	×	760·5
6.	Natürl. Siedep 41·6°	53·4	30 „	21·2	1·5	· *I*	761

Als sicherster Versuch muss der letzte angesehen werden, da die Zusammensetzung der flüssigen und gasförmigen Phase beim natürlichen Siedepunkt während der Destillation unverändert bleibt; ausserdem wurde der Siedepunkt des Destillats genau unter denselben Bedingungen bestimmt, wie die Punkte der Siedekurve. Daher kann auch der zuletzt bestimmte Punkt *J* der Dampfkurve zur Kontrolle der benachbarten dienen, da diese auf der Kurve liegen müssen, welche vom Siedepunkt des reinen Acetaldehyds durch den erwähnten Punkt geht. Wie Fig. 2, S. 9 zeigt, ist die Übereinstimmung eine durchaus befriedigende.

c. Die kritischen Punkte.

Als Bad zur Bestimmung der kritischen Temperaturen diente ein nach dem von L. Meyer[2]) angegebenen Prinzip konstruierter Ofen mit Gasheizung. Derselbe war aus Weissblech gefertigt, hatte einen quadratischen Querschnitt[3]) und war mit Glimmerfenstern in den gegenüberliegenden Wänden versehen. Ein Auerbrenner diente zur Beleuchtung

[1]) Siehe Fig. 2, S. 9.

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **16,** 1087 (1883).

[3]) Nach den Explosionen, die im Laufe der Untersuchung vorkamen, war jedesmal der innere Mantel ganz rund geworden und musste erst wieder gerichtet werden, bevor der Ofen weiter benutzt werden konnte. Es empfiehlt sich daher, ihm von vornherein einen kreisförmigen Querschnitt zu geben. Die viereckige Gestalt wurde nur aus Rücksicht auf die einfachere und daher raschere Herstellung gewählt

des Innern. Der Ofen wurde wegen der Möglichkeit von Explosionen ohne untern Verschluss benutzt. Als Thermometer diente anfangs ein zu diesem Zweck angefertigtes kurzes Stabthermometer in ganzen Graden, dessen Skala nur das Intervall 150 bis 350° umfasste, so dass nur bei den höhern Temperaturen, und selbst dann nur ein kurzes Stück des Quecksilberfadens aus dem Ofen herausragte. Die mittlere Temperatur des herausragenden Fadens betrug ungefähr 100 bis 125°, da die Heizgase den Ofen durch Öffnungen, die rund um das Thermometer angebracht waren, verliessen. Leider wurde dieses Thermometer infolge einer Explosion völlig unbrauchbar, und da sobald kein neues ebensolches zu beschaffen war, mussten die Versuche mit einem andern, längern Instrument fortgesetzt werden. Die anzubringende Korrektion für den herausragenden Faden betrug auch hier nicht mehr als + 1°.

Die Aldehyde und ihre Mischungen wurden luftfrei in kleine Röhrchen[1]) eingeschmolzen und diese in gleicher Höhe mit der Thermometerkugel in ein Gestell gehängt, welches aus dünnem Kupferdraht zurechtgebogen war. Am herausragenden Ende desselben konnten die Röhrchen geschüttelt werden, wodurch die rasche Annahme der Temperatur sehr befördert wurde. Die Mischungen, deren kritische Temperaturen bestimmt worden sind, wurden durch Abwägen der Komponenten hergestellt und mit jeder Mischung je sechs Röhrchen gefüllt.

Schon bei den ersten Versuchen mit reinem Acetaldehyd wurde bemerkt, dass sich bei jeder Wiederholung mit demselben Röhrchen immer höhere kritische Temperaturen ergaben, als beim vorhergehenden Versuch. Beim Paraldehyd wurde dagegen ein Sinken der Temperatur der kritischen Erscheinungen beobachtet, und zwar geschah dieses um so beträchtlicher, je länger die einzelnen Versuche ausgedehnt wurden. Beim Öffnen dieser Röhren entströmte denselben der charakteristische Geruch des Acetaldehyds.

Die Reaktion Paraldehyd $\rightleftarrows$ 3 Acetaldehyd, die bei gewöhnlicher Temperatur nur in Gegenwart eines Katalysators mit messbarer Geschwindigkeit vor sich geht, wurde somit bei den mitgeteilten Versuchen allein durch die hohe Temperatur derselben so beschleunigt, dass das Gleichgewicht in kurzer Zeit erreicht war.

Während der Erhitzung veränderte sich nun auch die Anfangskonzentration der Mischungen, was ein Fallen oder Steigen der kritischen Temperaturen bei Wiederholung der Versuche zur Folge hatte. Dabei wurde beobachtet, dass die Umwandlung viel rascher vor sich

[1]) Ostwald, Hand- und Hilfsbuch, S. 137 (1893).

ging, wenn der Rohrinhalt gasförmig war, als in einer flüssigen Mischung, welche noch nicht über ihre kritische Temperatur erhitzt worden war. Darum können nur die beim ersten Versuch mit jedem Rohr erhaltenen Zahlen in Betracht kommen.

Bei zu lange dauernder Erhitzung trat ein rasches Steigen der kritischen Temperatur ein, auch wenn vorher ein stetiges Fallen derselben beobachtet worden war. Zugleich aber färbte sich der Rohrinhalt erst schwach gelblich, dann immer dunkler bis tiefbraun und blieb noch bei + 320° flüssig. Beim Öffnen der Röhren verbreitete sich ein unangenehmer, stechender Geruch, der selbst bei schwächster Färbung, die nur beim Hindurchsehen durch die Länge der Flüssigkeitssäule auf eine weisse Unterlage wahrgenommen werden konnte, den Geruch des Acetaldehyds fast völlig verdeckte. Hieran haben wir ein wichtiges Kriterium für eine stattgehabte Zersetzung.

Aus dem Mitgeteilten ergiebt sich nun für den Gang der Untersuchung folgendes Verfahren, welches durchweg zur Anwendung kam. Das erste Versuchsröhrchen wurde in den schon vorgewärmten Ofen, dessen Temperatur noch unterhalb der zu erwartenden kritischen lag, von unten hinaufgezogen. In 2—3 Min. hatte das Rohr die herrschende Temperatur angenommen. Um diese Zeit festzustellen, wurden besondere Versuche angestellt. Bei steigender Temperatur verschwand der Meniskus etwa nach weitern 3 Minuten. Beim zweiten Versuch mit einem neuen Rohr wurde als Anfangstemperatur die vorhin als kritische beobachtete gewählt. Nach 4 Minuten traten die kritischen Erscheinungen bei etwa 10° höherer Temperatur ein, wie vorher. Diese wurde nun wieder zur Anfangstemperatur des dritten Versuches gemacht, bei welchem die kritische Temperatur nur noch ca. 5° höher lag, um von da an nicht mehr zu steigen. Als Beispiel mag folgender Auszug aus dem Versuchsprotokoll dienen.

Abgewogen: 3·72 g Paraldehyd — 49·4 Mol.-% Paraldehyd
1·27 g Acetaldehyd — 50·6 „ Acetaldehyd.

Versuch Nr. 1. Anfangstemperatur des Ofens 225°
nach 5 Min. 255° krit.
Nebel erst bei 228°; die Abkühlung dauerte 5 Min.

Versuch Nr. 2. Anfangstemperatur des Ofens 255°
nach 4 Min. 266° krit.
Nebel bei 230°; Abkühlungszeit 6 Min.

Versuch Nr. 3. Anfangstemperatur des Ofens 265°
nach 3 Min. 270° krit.
Nebel bei 219°; Abkühlungszeit 11 Min.

Versuch Nr. 4.	Anfangstemperatur des Ofens	270°
	nach 3 Min.	270° krit.

Nebel bei 221° nach 11 Min.

Hieraus folgt, dass 270° die höchste kritische Temperatur ist, welche bei kürzester Dauer des Versuches mit dieser Mischung erreicht werden kann. Eine Zersetzung hatte bei diesen Versuchen nicht stattgefunden, da die sichern Anzeichen einer solchen (Farbe und Geruch) hier fehlten. In der eben beschriebenen Weise sind folgende kritische Temperaturen bestimmt worden, die nur für den herausragenden Faden korrigiert sind.

Tabelle 4.

Nr.	Konzentration		Kritische Temp.
1.	0 Mol.-% Paraldehyd		188°[1]
2.	± 22 „ „		241
3.	± 50 „ „		270
4.	100 „ „		290
5.	11 „ „	Natürl. krit. Temp.	218

Der natürliche kritische Punkt. Die Polymerisation, resp. die Depolymerisation ging umso rascher vor sich, je mehr die ursprüngliche Konzentration der Mischung von derjenigen der Gleichgewichtsmischung abwich. Infolgedessen kann die ganze kritische Kurve etwas weniger steil gefunden worden sein, als sie in Wirklichkeit sein müsste, wobei sie sich um einen festen Punkt etwas gedreht hat. Diesen festen Punkt, welcher durch die Konzentration und kritische Temperatur der Gleichgewichtsmischung gegeben ist, nennen wir in Analogie mit dem natürlichen Schmelz- und Siedepunkt den natürlichen kritischen Punkt. Die Koordinaten desselben: 11 Mol.-% Par. und 218° sind mit einem Fehler von höchstens ± 1° und ± 0·5% behaftet, was aus folgendem hervorgeht:

1. Die kritische Gleichgewichtstemperatur wurde von beiden Seiten her mit Paraldehyd-reichern und -ärmern Mischungen, als 11% Paraldehyd erreicht. Mit ± 4 Mol.-% Paraldehyd als Anfangskonzentration wurde die natürliche kritische Temperatur zu 217°, 217°, 217·5° in drei Versuchen mit demselben Rohr gefunden, die beiden ersten Zahlen bei steigender, die letzte bei fallender Temperatur. Bei der nächsten Wiederholung machte sich schon die Zersetzung bemerkbar, so dass der Versuch mit diesem Rohr abgebrochen werden musste. Mit

[1] Die kritische Temperatur des Aldehyds ist von van der Waals früher bestimmt worden, der 181·5° fand (Kontinuität des gasförmigen und flüssigen Zustandes, S. 168. Deutsch von F. Roth).

+ 50% Paraldehyd wurde ein Sinken der kritischen Temperatur bis 219° gefunden (siehe vorstehend mitgeteilten Versuch Nr. 3). Einmal wurde mit + 22% Paraldeyd nach 9 Min. langem Erhitzen, davon nur 6 Min. in Dampfform, 220° erhalten. Schliesslich wurde bei den letzten Versuchen, die dazu dienten, die Zeit festzustellen, die zur Polymerisation des Acetaldehyds bis zur Gleichgewichtskonzentration erforderlich war und für die angewandten Mengen zu 11—13 Min. gefunden wurde, 217° und 218° mit einem Rohr und 218° mit einem andern erhalten. Die kritische Temperatur des reinen Paraldehyds sank einmal bis 221°, doch hatte dieser Versuch nicht den Zweck, die natürliche kritische Temperatur zu bestimmen.

2. Die Konzentration der Gleichgewichtsmischung wurde durch einen Siedeversuch festgestellt. Acetaldehyd vom Siedepunkt 20·9° bei 761 mm wurde in einem Rohr von 10 cm Länge, 0·9 cm innerm Durchmesser und 1·5 mm Wandstärke 17 Min. lang auf 225° erhitzt. Nach den ersten 4 Min. war der Meniskus verschwunden. Danach traten bei langsamer Abkühlung bei 217° Nebel auf. Bei der nun folgenden raschen Abkühlung durch Entfernen des Rohres aus dem Ofen und Kühlen in Wasser und Eiswasser ist eine merkliche Veränderung der Konzentration umsoweniger anzunehmen, als der Rohrinhalt nun flüssig war. Der Inhalt erwies sich als vollkommen farblos, und beim Öffnen des Rohres war kein Geruch nach den Zersetzungsprodukten wahrzunehmen. Der Siedepunkt wurde zu $24{\cdot}0^{0}_{\text{korr.}}$ gefunden; derselbe entspricht einem Konzentrationsverhältnis von 11 Mol.-% Paraldehyd.

Bei einem zweiten Versuch mit einem ebensolchen Rohr trat schon nach 4½ Min. Explosion ein.

Zum Schluss seien noch einige Beobachtungen mitgeteilt, die einen gewissen Anhaltspunkt dafür bieten, den Betrag, um welchen die kritische Kurve zu wenig steil gefunden worden sein kann, zu beurteilen. Bei raschem Arbeiten wurde zweimal 286° und einmal 290° als kritische Temperatur des Paraldehyds gefunden. Bei langsamem Erwärmen von 250° aufwärts wurde nach 15—20 Min. 265°, 267°, 268° gefunden. Hiernach sinkt die kritische Temperatur des Paraldehyds um + 1—1·5° pro 1 Min. Erwärmen auf die angegebenen Temperaturen. Bei raschem Arbeiten, wobei 3—4 Min. erhitzt wird, wovon 2 Min. bis zur Annahme der Temperatur vergehen, wäre wohl die anzubringende Korrektion für die kritische Temperatur des Paraldehyds wenigstens + 3°.

d. Diskussion des x, T-Diagrammes.

Vereinigen wir die in den Tabellen 1—4 enthaltenen Zahlen zu einem vollständigen Konzentrations-Temperaturdiagramm, so erhalten wir das Bild von Fig. 5. Dieselbe gestattet, sämtliche Gleichgewichte zwischen den Phasen eines Systems aus zwei Komponenten zu übersehen.

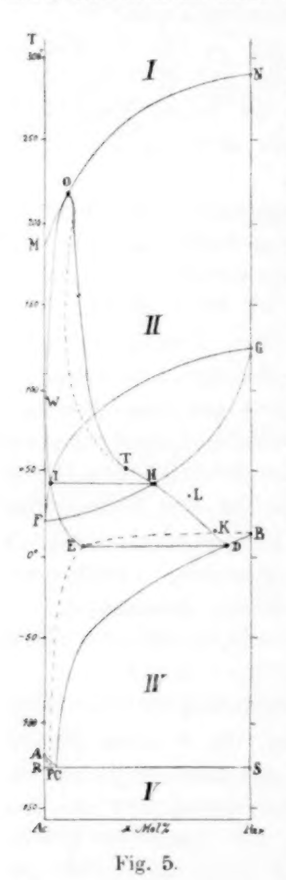


Fig. 5.

Von den Kurven des physikalischen Gleichgewichts haben die kritische Kurve MN und die Schmelzkurven AC und BC als Grenzlinien eine besondere Bedeutung. Wird noch durch den eutektischen Punkt C eine horizontale Gerade RS durchgezogen, so zerfällt das Diagramm in fünf Gebiete, welche sich durch die Anzahl und die Zusammensetzung der innerhalb derselben existenzfähigen Phasen voneinander unterscheiden.

Oberhalb der Kurve MN, im hyperkritischen Gebiet I, existieren nur dampfförmige Aldehydgemische in allen Verhältnissen, wenn wir zunächst von der gegenseitigen Umwandlung absehen. Bei geeigneter Wahl des Druckes gelangen wir bei sinkender Temperatur auf die Kurve MN, wo neben der dampfförmigen Phase eine flüssige von derselben Zusammensetzung auftritt.

Zwischen den Kurven MN und ACB liegt das Gebiet der Systeme aus zwei Phasen, einer flüssigen und einer dampfförmigen, deren Zusammensetzung im allgemeinen eine verschiedene ist, und zwar ist der Dampf reicher an Acetaldehyd als die Flüssigkeit (Gebiet II). Der Druck ist gleich der Maximaltension der flüssigen Phase. Ist dieselbe gleich 1 Atm., so geben die Kurven FHG und FJG die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen an.

Bei weiter sinkender Temperatur wird es von der Konzentration der Mischung abhängen, welche von den beiden Schmelzkurven AC und BC getroffen wird, wobei resp. fester Acetaldehyd oder Paraldehyd neben Dampf und Flüssigkeit als dritte Phase auftritt. Streng genommen sind die Schmelzkurven bei der Maximaltension nicht mit den experimentell unter Atmosphärendruck bestimmten identisch, doch fallen

jene wegen der geringen Druckdifferenz, um die es sich hier handelt, praktisch mit diesen zusammen.

In den Gebieten III (Dreieck *ACR*) und IV koexistieren also neben festem Acet-, resp. Paraldehyd flüssige Gemische der Schmelzkurven *AC* und *BC* und Dampf. Eine genaue Kenntnis der Konzentration des Dampfes, welcher mit den Gemischen der Schmelzkurven im Gleichgewicht ist, besitzen wir nicht. Nur so viel wissen wir mit Sicherheit, dass derselbe wegen der grössern Flüchtigkeit des Acetaldehyds reicher an demselben ist als die koexistierenden flüssigen Gemische, was durch die Kurven *BEP* und *AP* angedeutet ist.

Die Temperatur des eutektischen Punktes (— 119·9°) ist die einzige, bei welcher vier Phasen nebeneinander bestehen können, nämlich Acetaldehyd und Paraldehyd im festen Zustande, eine flüssige Mischung beider, welche 1·4 Mol.-% Paraldehyd enthält, und Dampf. Unterhalb der Geraden *RS* im Gebiet V verschwindet die flüssige Phase, und es bleiben die beiden festen Komponenten neben ihrem Dampf zurück, der erst beim absoluten Nullpunkt verschwindet.

Die Siedekurve *FHG* hat nicht die Bedeutung einer Grenzlinie in dem Sinn wie die andern physikalischen Gleichgewichtskurven, da ihre Lage im Diagramm eine mehr oder weniger willkürliche ist. Sie begrenzt nämlich nur für den Druck einer Atmosphäre das Existenzgebiet der flüssigen Gemische, während bei den eben besprochenen Gleichgewichten stets die Maximaltension der beteiligten festen oder flüssigen Phasen angenommen wurde. Dagegen gibt die gegenseitige Lage der Kurven *FHG* und *FJG* von der bekannten Tatsache Rechenschaft, dass Paraldehyd und Acetaldehyd durch fraktionierte Destillation leicht voneinander zu trennen sind.

Durch Verbinden der in Fig. 5 mit · bezeichneten Punkte des natürlichen Gleichgewichts entstehen die Kurven *DHTO* und *EJO*, welche bei Temperaturänderung durchlaufen werden, wenn die Reaktionsgleichung $3\,C_2H_4O \rightleftarrows (C_2H_4O)_3$ gilt und die Geschwindigkeitskonstante derselben sehr gross ist. Die Gleichgewichte ordnen sich dann dem Schema unter, welches für Systeme aus einer Komponente gilt.

Fangen wir bei den Erstarrungserscheinungen an, so erstarren sämtliche Mischungen beim natürlichen Schmelzpunkt *D* (6·75°) zu Paraldehyd. *D* ist im Gegensatz zu dem in Gegenwart eines Katalysators instabilen Schmelzpunkt des Paraldehyds *B* (12·55°) ein stabiler Tripelpunkt. Wie Bancroft[1]) vermutet hat, fällt er also nicht mit dem

[1]) Journ. Phys. Chemistry **5**, 187 (**1901**).

Schmelzpunkt des reinen Paraldehyds zusammen, vielmehr enthält die flüssige Phase in diesem Punkt 11·7 Mol.-% Acetaldehyd. Bei steigender Temperatur wird die Kurve *DH* durchlaufen, welche sich von *D* aus nach links wendet, da die Reaktion Paraldehyd → 3 Acetaldehyd unter Wärmeabsorption verläuft.

Zwischen den Punkten *D* und *H* sind keine weitern mit Sicherheit bestimmt worden. Durch eine genaue Bestimmung derselben wäre auch nichts gewonnen, da über die Richtung dieser Kurve, welche notwendigerweise durch den natürlichen Siedepunkt *H* gehen muss, gar kein Zweifel bestehen kann. Bancroft[1]) leitet aus den von Kekulé und Zincke[2]) bei 15° gemessenen Dichten der Aldehyde und ihrer Gleichgewichtsmischung bei dieser Temperatur die Konzentration derselben zu ca. 6% oder 16 Mol.-% Acetaldehyd ab (Punkt *K*). Turbaba[3]) berechnet aus einem dilatometrischen Versuch bei 16° die Konzentration zu wenigstens 6% (16 Mol.-%) Acetaldehyd und bei 35·2° ungefähr zu 10·94 oder 12·48% Acetaldehyd und gibt der zweiten Zahl den Vorzug. Letztere entspricht 30 Mol.-% Acetaldehyd (Punkt *L*). Bei den Versuchen von Turbaba bei 16 und 35·2° bestand keine Gewissheit darüber, ob das Gleichgewicht erreicht war oder nicht. Nach der Lage des Punktes *L* in unserm Diagramm war wohl letzteres der Fall. Die Punkte *K* und *L* repräsentieren mithin nur annähernd geschätzte Werte, die um einige Prozente ungenau sein können. Sie bestätigen aber die allgemeine Richtung der Gleichgewichtskurve. Die Konzentration des mit den Gemischen des Kurvenstücks *DH* im Gleichgewicht befindlichen Dampfes wird durch die Kurve *EJ* vorgestellt, welche durch Verlängern der weiter unten zu besprechenden Dampfkurve *OJ* erhalten wird. *E* würde somit die Konzentration des Dampfes beim natürlichen Schmelzpunkt angeben.

Beim natürlichen Siedepunkt unter Atmosphärendruck *H*, bei 41·6°, enthält die siedende Mischung 53·4 Mol. % Paraldehyd, der Dampf dagegen nur 1·5 Mol.-%. Darum wird auch beim Destillieren von Paraldehyd mit einem nicht flüchtigen Katalysator fast ganz reiner Acetaldehyd aufgefangen. Bei der Darstellung des Acetaldehyds hatte diese geringe Menge Paraldehyd im Dampf reichlich Gelegenheit, sich im Kugelkühler zu kondensieren.

Die Beobachtung von Franchimont[4]), wonach Paraldehyd von $HgBr_2$ bei 16° nach zwei Tagen noch nicht katalysiert war, während

[1]) Loc. cit. 185. [2]) Loc. cit. 136. [3]) Loc. cit. 26 und 34.
[4]) Rec. Trav. Pays-Bas **1**, 239 (1892).

dieses bei 90° explosionsartig geschah, findet in der Lage der Kurve *FHG* eine befriedigende Erklärung. Die Katalyse wird zunächst schon durch die erhöhte Temperatur beschleunigt, und wenn das Gemisch 12·6 Mol.-% Acetaldehyd enthält, fängt es an zu sieden, wodurch die explosionsartige Wirkung von $HgBr_2$ zu erklären ist.

Die Punkte *H* und *J* gelten wie die Kurven *FHG* und *FJG* für den Druck einer Atmosphäre. Bei höhern Drucken werden sich ähnliche Kurvenpaare bestimmen lassen und damit die Verschiebung der Punkte *H* und *J* mit der Temperatur. Diese müssen dabei immer mehr zusammenrücken und schliesslich bei der natürlichen kritischen Temperatur zusammenfallen, da hier der Dampf und die Flüssigkeit identisch sind. Nach unsern Versuchen geschieht dieses im Punkt *O* bei 218°, wobei das Gemisch 11 Mol.-% Paraldehyd enthält.

Zwischen den Punkten *H* und *O* liegt der von Turbaba mehrfach bestimmte Punkt *T* bei 50·5° und 39·4 Mol.-% Paraldehyd. Der Druck betrug dabei ungefähr 1·5 bis 2 Atmosphären[1]).

Betrachten wir nun zuerst die Dampfgleichgewichtskurve *JO*, so erhellt, dass bei höhern Temperaturen die Polymerisation im gesättigten Dampf zunimmt. Dieser Umstand verdient darum besondere Beachtung, weil bei den beiden bis jetzt am ausführlichsten studierten Beispielen: NO_2 und $C_2H_4O_2$ eine Abnahme der Association im gesättigten Dampf bei Temperaturerhöhung gefunden worden ist. Hier scheint also der umgekehrte Fall vorzuliegen.

van der Waals[2]) hat nun vor kurzem aus seiner Theorie der binären Gemische abgeleitet, dass der erste oder der zweite Fall dadurch bedingt wird, dass die Dissociationswärme grösser oder kleiner ist als eine bestimmte Grösse, die vom Druck abhängig ist. Denn im allgemeinen wird durch die steigende Temperatur nur die Dissociation, durch den zu gleicher Zeit steigenden Druck dagegen die Association begünstigt. van der Waals erwartet, dass bei den Alkoholen und Wasser der zweite Fall eintritt. Beim Acetaldehyd wäre hierfür um so mehr Ursache vorhanden, da hier der Druckeinfluss wegen der Tatsache ein starker ist, dass der Paraldehyddampf ein dreimal kleineres Volumen einnimmt als der des Acetaldehyds.

Nach der Formel von van der Waals müsste dann die Polymerisation des gesättigten Dampfes bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung stets abnehmen. Dagegen soll jedoch nach Turbaba[3]) die Depolymeri-

[1]) Loc. cit. S. 14 u. 33.
[2]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam 1902, 391.
[3]) Loc. cit. S. 1 ff.

sation des gesättigten Dampfes bei 100° beinahe 100% erreichen. Hiernach würde die Kurve *JO* etwa bei *W* einen Wendepunkt besitzen und der Fortsatz *WJE* (wie in der Figur) wieder zu grösserm Gehalt an Paraldehyd laufen. Doch lässt sich die Genauigkeit dieser Angabe von Turbaba nicht mehr beurteilen, da er angibt, die Protokolle seiner bereits 1888 im Hofmannschen Apparat angestellten Versuche nicht aufbewahrt zu haben[1]). Eine experimentelle Untersuchung des Teiles *WE* oder eine Bestimmung der Grössen, welche zur Verifikation des Kriteriums von van der Waals nötig sind, wäre also noch erwünscht, um die Sache zu erledigen, umso mehr, da nach der Formel von van der Waals auch bei den Stoffen der ersten Kategorie (NO_2 etc.) immer ein Wendepunkt in der Dampfkurve auftritt, jedoch sehr nahe der kritischen Temperatur.

Was die Flüssigkeitskurve *TO* betrifft, so ist es wahrscheinlich, dass sie bei Temperaturerhöhung stetig zur Acetaldehydachse hinneigen und nicht wie die punktierte Kurve *TO* einen Wendepunkt aufweisen wird, weil der Einfluss des steigenden Druckes auf die Gleichgewichte in einer flüssigen Phase wohl zu gering sein wird.

Über das Gleichgewicht im hyperkritischen Gebiet I können folgende allgemeine Erwägungen angestellt werden. Wenden wir auf das Gleichgewicht

$$Par. \rightleftarrows 3\,Ac. \qquad (1)$$

die Gleichung von van't Hoff an:

$$\Sigma n \ln C = \text{Konst.},$$

so wird diese zu:

$$\frac{C^3_{Ac.}}{C_{Par.}} = k. \qquad (2)$$

Ist 1 g-Mol. Paraldehyddampf im Volumen *V* ccm gegeben, und sind daraus durch Depolymerisation $3x$ g-Mol. Acetaldehyd entstanden, so dass $1-x$ g-Mol. Paraldehyd als solcher nachbleiben, so ist:

$$C_{Par.} = \frac{1-x}{V} \quad \text{und} \quad C_{Ac.} = \frac{3x}{V},$$

wodurch die Gleichung (2) zu:

$$\frac{x^3}{(1-x)V^2} = \frac{k}{27} = K$$

wird, oder bei Anwendung der Gasgesetze[2]):

$$\frac{x^3}{(1+2x)^2(1-x)} = K\left(\frac{RT}{P}\right)^2,$$

[1]) Loc. cit. 3.

[2]) Statt der Gleichung $PV = RT$, welche für 1 Molek. gilt, muss hier $PV = RT[1 + x(n-1)]$ gesetzt werden, da die Molekülzahl auf $1 - x + nx$ gestiegen ist, wobei hier $n = 3$ zu setzen ist:

oder ganz allgemein: $x = F(P, T)$. (3)
Dieses ist die Gleichung einer Fläche, die natürlich in einem x, T-Diagramm, wie Fig. 6, nicht dargestellt werden kann.

Ist ferner die Polymerisationswärme Q bekannt, so dass die zweite Grundgleichung von van't Hoff:

$$\frac{d \ln k}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

angesetzt werden kann, so lässt sich die Lage der Gleichgewichtsfläche angeben, wenn ausserdem die Abhängigkeit von Q von Temperatur und Druck bekannt ist[1]).

Zum selben Schluss, nämlich zu der Notwendigkeit einer Gleichgewichtsfläche führt auch die Phasenregel, nur dass diese über die Lage der Fläche nichts auszusagen vermag. Es hat nämlich ein homogenes System aus zwei Komponenten drei Freiheitsgrade (da die Zahl der Komponenten $n = 2$, die der Phasen $r = 1$ ist, gibt die Gleichung $F = n + 2 - r$ drei Freiheitsgrade[2])). Wird dagegen die Bedingungsgleichung (1) eingeführt, so wird die Zahl der Komponenten um 1 kleiner und dementsprechend $F = 2$. Bei gegebenem Druck und gegebener Temperatur stellt sich die entsprechende Konzentration nach Gleichung (1) von selbst her. Es ist also wieder:

$$x = F(P, T),$$

wie oben (3). Dieses gilt nicht nur für die Systeme im hyperkritischen Gebiet, sondern für jedes homogene dampfförmige oder flüssige System, solange sich keine zweite Phase daraus bildet. Im Falle eines flüssigen Systems oder eines dampfförmigen, wo der Dampf nicht mehr den Gasgesetzen gehorcht, ist eine entsprechende Zustandsgleichung statt der Gasgleichung einzuführen. Sobald jedoch der Druck dadurch festgelegt ist, dass er der Maximaltension einer möglichen kondensierten Phase gleich ist, haben wir einen Punkt der natürlichen Gleichgewichtskurve im Diagramm Fig. 5.

Auf einem prinzipiell nicht sehr verschiedenen Wege ist wohl Roozeboom[3]) zur Vorstellung einer solchen Gleichgewichtsfläche gelangt, worüber im Original nachzulesen ist. Derselbe[4]) hat vor kurzem: „Eine Raumdarstellung (p, t, x) der Gebiete der Phasen und ihrer Kom-

[1]) Siehe auch S. 30 und 31.

[2]) Siehe Roozeboom, Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Heft I, S. 26.

[3]) Versl. Kon. Akad. van Wetensch. te Amsterdam 1902, 283.

[4]) Loc. cit. 276.

ponenten in Systemen von zwei Komponenten, worin ausschliesslich diese beiden als feste Phasen auftreten," beschrieben. Unser Diagramm, Fig. 5, soweit es sich auf das physikalische Gleichgewicht zwischen Ac. und Par. bezieht, stellt eine Projektion eines Teiles dieser Raumfigur auf die x, T-Ebene vor. Die Kurven des natürlichen Gleichgewichts ***DHO*** und ***EJO*** (Fig. 5) sind Linien auf den Oberflächen von Roozeboom, welche für den Fall gelten, dass zwischen beiden Komponenten keine Umwandlung stattfindet. Diese Linien kann man sich nach Roozeboom so entstanden denken, dass sie Schnittlinien der natürlichen Gleichgewichtsfläche mit den Oberflächen physikalischen Gleichgewichts der Raumfigur sind.

Bevor wir die Besprechung der Gleichgewichte im System Ac. + Par. schliessen, wenden wir uns noch kurz zu der eingangs erwähnten Abhandlung von Roozeboom: „Über die Erstarrung flüssiger Gemische tautomerer Stoffe." Dort wird ein Übergang aus einem Gebiet gegenseitigen Gleichgewichts zu einem Gebiet, wo keine Umwandlung stattfindet, durch ein Gebiet einseitigen Gleichgewichts angenommen. Bancroft[1]) ist es nicht gelungen, ein passendes Beispiel dafür ausfindig zu machen. Bringt man jedoch die schon von Geuther und Cartmell gemachte Beobachtung[2]), dass die Aldehyde noch bei ihren Siedepunkten unverändert bleiben, mit der Tatsache in Zusammenhang, dass das natürliche Gleichgewicht im kritischen Gebiet auch ohne Katalysator wohl erreicht werden kann, so scheint im vorliegenden Falle ein Beispiel dafür vorhanden zu sein. Hierfür sprechen auch folgende Versuche von Turbaba[3]). Während bei 100, 132 und 165° nach dreistündigem Erhitzen im Hofmannschen Dampfdruckapparat keine Veränderung der Dampfdichte des Paraldehyds zu bemerken war, konnte die beginnende Depolymerisation der Paraldehydmoleküle in Dampfform bei 184 und 210° nach ca. zweistündigem Erhitzen am Abnehmen der Dampfdichte konstatiert werden. Das Gleichgewicht war noch lange nicht erreicht, als die beginnende Zersetzung die Fortsetzung der Versuche illusorisch machte. Aus diesem Grunde ist das Gleichgewicht bei den angeführten Temperaturen überhaupt nicht erreichbar. Setzt man dagegen für alle Temperaturen dieselbe Versuchsdauer fest, die so gewählt werden muss, dass innerhalb derselben noch keine Zersetzung stattfindet, so werden sich die drei genannten Gebiete wohl voneinander trennen lassen. Die Lage der Grenzlinien ist damit natürlich nur für eine bestimmte Versuchsdauer festgelegt, im allgemeinen

[1]) Loc. cit. S. 182. [2]) Kekulé und Zincke fanden dasselbe (loc cit. 142).
[3]) Loc. cit. S. 1 ff.

aber von der willkürlich angenommenen Zeiteinheit abhängig und mit dieser veränderlich.

Infolge des beschränkten Gültigkeitsbereiches des Gleichgewichts Par. $\rightleftarrows$ 3 Ac. ist die Gestalt der natürlichen Gleichgewichtsfläche eine etwas andere wie früher. Im Gebiet des einseitigen Gleichgewichts spaltet sie sich in zwei Blätter, die durch Schneidung mit der allgemeinen Raumfigur von Roozeboom diskontinuierlich werden und nun ihrerseits in je zwei zusammengehörige Dampf- und Flüssigkeitsblätter zerfallen. Die Grenzlinien im Diagramm, Fig. 1 S. 292, von Roozeboom, welches die Erstarrung flüssiger Gemische tautomerer Stoffe veranschaulicht, sind dann als Projektionen der Schnittlinien der Flüssigkeitsblätter mit der Raumfigur auf die x, T-Ebene aufzufassen.

4. Einige Bemerkungen über den Metaldehyd.

Da die mit dem Metaldehyd begonnenen Versuche noch nicht abgeschlossen sind, wird darüber später ausführlicher berichtet werden. Es seien hier nur einige Beobachtungen kurz erwähnt, die sich auf die Löslichkeit des Metaldehyds in den beiden andern Modifikationen und seinen Schmelzpunkt beziehen. Erstere ist bei gewöhnlicher Temperatur sehr gering, ca. 0·25% in Acetaldehyd bei 19° und ± 0·006% in Paraldehyd bei 12°. Der Schmelzpunkt des Paraldehyds sank nach Hinzufügen von überschüssigem Metaldehyd bloss um 0·09° (Thermometer nach Beckmann). Bei ± (— 120°) waren ± 0·006% Metaldehyd in Acetaldehyd gelöst.

Roozeboom[1]) hat den Metaldehyd im geschlossenen Rohr bei 184° schmelzen sehen. Bei Wiederholung der Versuche schmolz der Metaldehyd jedoch schon unterhalb dieser Temperatur zu einer beweglichen Flüssigkeit. Beim Abkühlen traten bei 166° lange Metaldehydnadeln auf, die bei 167° wieder schmolzen. Während des Schmelzens war die Grenzfläche zwischen den Metaldehydkrystallen und der Flüssigkeit makroskopisch glatt. Beim Abkühlen wurde sie bei 166° rauh, warzenähnlich, durch Anschiessen von Metaldehydnadeln und glättete sich wieder bei 167°. Die Versuche, die im oben beschriebenen Gasofen angestellt wurden, konnten bis zu einer Stunde ausgedehnt werden, ohne dass Zersetzung eintrat. Beim Abkühlen auf Zimmertemperatur blieb ein kleiner Teil flüssig, und beim Öffnen der Röhren war der Geruch des Acetaldehyds deutlich wahrzunehmen. Ob in der Flüssigkeit daneben auch Paraldehyd anwesend war, konnte nicht entschieden

[1]) Die heterog. Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, Heft I, 177.

werden, da die Menge der Flüssigkeit zu gering war, um damit eine Analyse durch Schmelz- oder Siedepunktsbestimmung vorzunehmen, wenn auch die Anwesenheit von Paraldehyd sehr wahrscheinlich ist. Als der Versuch mit einer Spur H_2SO_4 wiederholt wurde, war in fünf Minuten die ganze vorhandene Metaldehydmenge schon bei 120° flüssig geworden. Die dunkelbraune Flüssigkeit besass den charakteristischen Geruch der bei den kritischen Temperaturen erwähnten Zersetzungsprodukte.

Allem Anschein nach ist 167° ein stabiler Tripelpunkt mit Metaldehyd als fester Phase, dessen Existenz schon Bancroft[1]) vermutet hat. Da jedoch beim Abkühlen nicht die ganze Menge wieder zu Metaldehyd erstarrte, scheint es sich hier zugleich um ein einseitiges Gleichgewicht zu handeln.

5. Zusammenstellung der Hauptresultate.

1. Es ist ein vollständiges Konzentrationstemperaturdiagramm für ein System aus zwei Komponenten — Acetaldehyd + Paraldehyd — realisiert worden. Innerhalb desselben gibt es fünf Existenzgebiete verschiedener Phasenkomplexe.

2. In demselben Diagramm ist die Lage der natürlichen Gleichgewichtskurven, die bei gegenseitiger Umwandlung der Komponenten durchlaufen werden, zum Teil experimentell bestimmt, zum Teil auf Grund allgemeiner Erwägungen angegeben worden. Dadurch haben die Systeme aus zwei Komponenten ihren natürlichen Platz erhalten, den sie unter Umständen unter den Systemen aus einer Komponente einnehmen.

3. Das System Paraldehyd ⇄ 3 Acetaldehyd ist als Beispiel der von Roozeboom behandelten Erstarrung tautomerer Stoffe anzusehen.

Der experimentelle Teil dieser Arbeit ist in den Monaten April—Juli 1902 im Anorganischen Universitätslaboratorium in Amsterdam ausgeführt worden. Herrn Prof. Dr. Bakhuis Roozeboom erlaube ich mir, für die Überlassung des Themas, sowie seine allseitige liebenswürdige Unterstützung bei der Arbeit meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Es sei noch nachträglich hervorgehoben, dass eine geeignete Anwendung der van't Hoffschen Gleichungen zu demselben Kriterium für die Richtung der Gleichgewichtskurve führt, wie die vor kurzem

[1]) Loc. cit. S. 189.

von van der Waals gegebene Ableitung (vgl. S. 26). Nehmen wir in dem Gleichgewicht: $nM \rightleftarrows Mn$

$1-x$ g Mol. einfache Moleküle M und $\frac{x}{n}$ g Mol. n-fache Moleküle Mn im Volumen v an, so führt die van't Hoffsche Reaktionsisotherme zu folgendem Ausdruck:

$$ln \frac{v^{n-1}x}{n(1-x)^n} = \text{Konst.},$$

oder:

$$ln \frac{v^{n-1}x}{(1-x)^n} = \text{Konst.} + ln h = k.$$

Nach der Reaktionsisochore, die hier so angesetzt werden muss:

$$\frac{dk}{dT} = -\frac{Q}{RT^2}$$

ist:

$$\frac{d}{dT}\left(ln \frac{v^{n-1}x}{(1-x)^n}\right) = -\frac{Q}{RT^2}$$

oder:

$$(n-1)\frac{dv}{vdT} + \frac{dx}{dT}\left(\frac{1}{x} + \frac{n}{1-n}\right) = -\frac{Q}{RT^2}.$$

Diese Gleichung ist mit der dritten Gleichung von van der Waals in der Tat identisch und führt im Verein mit der Gasgleichung:

$$pv = RT\left(1 + x\frac{n-1}{n}\right)$$

zu genau denselben Schlüssen, wie sie von van der Waals gezogen worden sind.

Da beide Autoren sich der molekularmechanischen Anschauungsweise bedienen, und bei ihren Ableitungen die Gasgesetze in ihrer einfachsten Gestalt unter Vernachlässigung der Korrektionsgrössen für die Molekularattraktion und das von den Molekülen eingenommene Volumen benutzen, so liegt es auf der Hand, dass beide Ableitungsweisen in einer Frage wie der vorliegenden zum nämlichen Resultat führen müssen.

Dorpat, Dezember 1902.

Der Zustand einiger Übersäuren und ihrer Salze in Lösung.

Von

L. Pissarjewsky.

(Mit 1 Figur im Text.)

Ich habe schon in meiner Arbeit über die Wirkung von Natriumhypochlorit auf die Oxyde des Zirkoniums, Ceriums und Thoriums erwähnt, dass man die Peroxyde dieser Elemente als Salze des Wasserstoffperoxyds betrachten soll, wobei H_2O_2 die Rolle einer einbasischen Säure spielt.

Es scheint mir, dass es auch zweckmässig wäre, die Übersäuren als Wasserstoffperoxydsalze anzusehen, weil bei der Wirkung der Säuren Wasserstoffperoxyd entsteht, und da sie sich bei der Wirkung von H_2O_2 bilden, d. h. mit andern Worten, sich wie Salze des letztern verhalten.

Von diesem Gesichtspunkte aus sollen die Übersäuren, z. B. Übermolybdän-, Überwolfram- und Überuransäuren, die Formeln:

$$WO_2(OH)(O_2H),\ WO_2(O_2H)_2,\ MoO_2(OH)(O_2H),\ MoO_2(O_2H)_2$$

und $UO_2(OH)(O_2H)$ haben.

Es ist theoretisch möglich, dass noch Übersäuren mit grösserm Gehalt an H_2O_2, z. B. $MoO(O_2H)_3(OH)$, $MoO(O_2H)_4$, $Mo(OH)(O_2H)_5$ und $Mo(O_2H)_6$ existieren.

Um diese Auffassungsweise verständlich zu machen, wollen wir die Verhältnisse bei der Wolframsäure H_2WO_4 oder $WO_2(OH)_2$ betrachten.

Diese Säure kann einerseits nach der Gleichung:

$$WO_2(OH)_2 \rightleftarrows WO_4'' + 2H^{\cdot}$$

anderseits nach der Gleichung:

$$WO_2(OH)_2 \rightleftarrows WO_2^{\cdot\cdot} + 2OH'$$

dissociieren. Die zweite Gleichung zeigt, dass die Wolframsäure auch die Rolle einer Base spielen, und darum mit H_2O_2 nach der Gleichung:

$$WO_2(OH)_2 + H(O_2H) = WO_2(O_2H)(OH) + H_2O$$

oder:

$$WO_2(OH)_2 + 2H(O_2H) = WO_2(O_2H)_2 + 2H_2O$$

reagieren kann.

Die so erhaltenen Übersäuren können ihrerseits auf zweierlei Weise dissociieren. Nehmen wir als Beispiel Überwolframsäure der Formel: $WO_2(OH)(O_2H)$. Sie kann dissociieren einerseits als Salz des Wasserstoffperoxyds in mehrern Stufen:

$$WO_2(OH)(O_2H) \rightleftarrows WO_2(OH)^{\cdot} + O_2H'$$
$$WO_2(OH)(O_2H) \rightleftarrows WO_2^{\cdot\cdot} + OH' + O_2H',$$

anderseits nach der Gleichung:

$$WO_2(OH)(O_2H) \rightleftarrows WO_2(O)(O_2)'' + 2H^{\cdot}.$$

Diese letzte Dissociationsweise zeigt uns, dass die Verbindung $WO_2(OH)(O_2H)$ eine Säure ist und Salze, wie $WO_2(ONa)(O_2Na)$, bilden kann; zu solchen Salzen gehören diejenigen der Überwolfram-, und Übermolybdänsäure, die von Pechard, Muthmann, Melikoff und mir erhalten wurden.

So ist z. B. das von Melikoff und mir erhaltene Salz $K_2WO_8 + H_2O$ ein saures Salz der Überwolframsäure $WO(O_2H)_4$ der Formel: $WO(O_2K)_2(O_2H)_2$.

Ich möchte vorschlagen, die Formeln der Übersäuren folgenderweise zu schreiben:

für Überwolframsäure,	$WO_2(OH)(O_2H)$	$H_2(O_2)WO_3$
für	$WO_2(O_2H)_2$	$H_2(O_2)_2WO_2$
für	$WO(O_2H)_4$	$H_4(O_2)_4WO$ u. s. w.

Eine derartige Schreibweise zeigt, dass diese Verbindungen Säuren, anderseits, dass sie Wasserstoffperoxydsalze sind.

Die Salze solcher Übersäuren, wie $Na_2(O_2)_2WO_2$, sind also Salze des Wasserstoffperoxyds, als einer zweibasischen Säure, in welcher der Wasserstoff zum Teil durch Natrium, zum Teil durch WO_2 ersetzt wird.

Diese Formeln sind keine Konstitutionsformeln. Sie haben dieselbe Bedeutung, wie z. B. die Formel $AlK(SO_4)_2$, welche uns zeigt, dass der Wasserstoff der Schwefelsäure zum Teil durch Aluminium, zum Teil durch Kalium ersetzt ist, ohne dass damit irgend welche Vorstellung über die Konstitution dieser Verbindung angedeutet würde.

Natriumsalz der Überuransäure, $Na_4UO_8 + nH_2O$.

Die Überuransäure ist leicht bei der Wirkung von H_2O_2 auf $UO_2(NO_3)_2$ zu erhalten. Auch hier, wie bei der Reaktion zwischen Thoriumnitrat und Wasserstoffperoxyd, verdrängt das H_2O_2 die Säure aus dem Salze, als ob es selbst eine Säure wäre:

$$UO_2(NO_3)_2 + 2H(O_2H) = UO_2(O_2H)_2 + 2HNO_3.$$

Diese Überuransäure, $UO_2(O_2H)_2$, wird als Salz einer schwachen Säure (H_2O_2), folgenderweise hydrolysiert:

$$UO_2(O_2H)_2 + H_2O = UO_2(OH)(O_2H) + H(O_2H),$$

und es entsteht die bekannte Überuransäure $UO_2(OH)(O_2H)$.

Bis jetzt ist keine andere freie Überuransäure bekannt; aber es ist natürlich auch die Existenz der Übersäuren: $UO_2(O_2H)_2$, $UO(OH)(O_2H)_3$, $UO(O_2H)_4$, $U(OH)(O_2H)_5$ und $U(O_2H)_6$ möglich.

Wir werden weiter sehen, dass wahrscheinlich von der Überuransäure, $UO(OH)(O_2H)_3$, Salze existieren.

Ich habe die Untersuchung des Natriumsalzes dieser Säure unternommen.

Fairley[1]), welcher zuerst diese Verbindung erhalten hat, betrachtet sie als doppelte Verbindung der Formel $(Na_2O_2)UO_4$ oder als Salz der Säure $UO_6.2H_2O$; Mendelejeff[2]) hat die Meinung ausgesprochen, das Na_4UO_8 eine doppelte Verbindung von UO_4 mit Natriumperoxyd der Formel $(Na_2O_2)_2UO_4$ ist. Melikoff[3]) und ich betrachteten diese Substanz als doppelte Verbindung des Natriumsalzes der Überuransäure mit Natriumperoxyd der Formel: $\begin{matrix} NaO_2 \\ NaO \end{matrix} > U \begin{matrix} -O \\ =O \\ -O \end{matrix} . Na_2O_2$.

Die Ausschüttelversuche der wässrigen Lösung von Na_4UO_8 mit Äther.

Ich habe eine $^1/_{20}$-molare Lösung des Salzes mit Äther ausgeschüttelt und nachher einerseits je 2 ccm der wässrigen Phase, um die gesamte Menge des Wasserstoffperoxyds zu bestimmen, mit Permanganat titriert. Anderseits habe ich die ätherische Phase mit $^1/_5$-norm. H_2SO_4 ausgeschüttelt und in je 10 ccm dieser zweiten wässrigen Phase das H_2O_2 bestimmt. Dadurch konnte ich die Menge des freien H_2O_2 in 2 ccm der ersten wässrigen Phase berechnen.

Die Versuche wurden bei 20° ausgeführt. Der Teilungskoeffizient des Wasserstoffperoxyds zwischen Äther und Wasser ist bei dieser Temperatur = 0·064. 1 ccm des Permanganats, welches bei diesen Versuchen benutzt wurde, entsprach 0·00033 g H_2O_2.

I. Versuch.

2 ccm der ersten wässrigen Phase.

27·91 ccm $KMnO_4$,
davon entsprechen 6·81 „ dem freien und
21·1 „ dem gebundenen H_2O_2.

10 ccm der zweiten wässrigen Phase.

2·05 ccm $KMnO_4$,
2·05 „

Mittel 2·05 ccm, folglich ist in der ätherischen Phase 0·13 ccm geblieben, zusammen 2·18 ccm.

Hieraus berechnet man, dass dem freien H_2O_2 in 2 ccm der ersten wässrigen Phase 6·81 ccm $KMnO_4$ entsprechen.

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **1**, 125 (1877). [2]) Grundzüge der Chemie (1895).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 405 (1899).

Aus diesem Versuche folgt, dass die Konzentration des freien Wasserstoffperoxyds = 0·03301 Mol ist. Die Konzentration des Salzes = 0·05 Mol.

Ein Mol des Salzes zerfällt also in der Lösung bei gegebener Konzentration auf die Weise, dass auf ein Mol des Salzes 0·95 Mole H_2O_2 entstehen, während 2·05 Mole gebunden bleiben.

Ausser dem Versuche wurden die Ausschüttelversuche noch auf eine Lösung dieses Salzes mit einem Überschusse von Wasserstoffperoxyd ausgedehnt.

2. Versuch.

Konzentration des Salzes = 0·025 Mole,
Konzentration des gesamten H_2O_2 = 0·1436 „

2 ccm der ersten wässrigen Phase.
29·59 ccm $KMnO_4$,
davon entsprechen 22·44 ccm dem freien und
7·15 ccm dem gebundenen H_2O_2.

10 ccm der zweiten wässrigen Phase.
6·75 ccm $KMnO_4$,
6·75 „

Mittel 6·75 ccm, folglich sind in der ätherischen Phase 0·43 ccm geblieben, zusammen 7·18 ccm.

Hieraus berechnet man, dass dem freien H_2O_2 in 2 ccm der ersten wässrigen Phase 22·44 ccm des $KMnO_4$ entsprechen.

Der Versuch ergibt:

die Konzentration des gesamten H_2O_2 = 0·1436 Mole,
„ „ „ freien „ = 0·1089 „
„ „ „ gebundenen „ = 0·0347 „

Daraus folgt, dass 1·39 Mole des H_2O_2 an ein Mol des Salzes gebunden sind, d. h., dass aus dem Salz mehr Wasserstoffperoxyd als im vorigen Versuche entstanden ist, trotzdem in der Lösung H_2O_2 im Überschusse vorhanden war.

Man kann aus diesem Versuche leicht ersehen, dass die Verdünnung einen grossen Einfluss auf den Zerfall des Salzes (unter Bildung von freiem Wasserstoffperoxyd) hat.

3. Versuch.

Bei diesem und beim 4. Versuche habe ich die Ausschütteloperationen so ausgeführt, dass ich meine Lösung mit Äther ausgeschüttelt und beide Phasen analysiert habe.

Die Konzentration des Salzes = 0·025 Mole.

2 ccm der wässrigen Phase.
51 ccm $KMnO_4$,
davon entsprechen 37·34 ccm dem freien und
13·66 ccm dem gebundenen H_2O_2.

10 ccm der ätherischen Phase.
12·0 ccm $KMnO_4$,
11·9 „

Mittel 11·95 ccm, folglich ist in 2 ccm der wässrigen Phase die 37·34 ccm $KMnO_4$ entsprech. Menge H_2O_2 enthalten.

Die Konzentration des gesamten	H_2O_2	= 0·2475	Mole
„ „ „ freien	„	= 0·1812	„
„ „ „ gebundenen	„	= 0·0663	„

daraus folgt, dass 2·65 Mole H_2O_2 mit einem Mole des Salzes verbunden sind.

Das Salz zerfällt also bei ein und derselben Konzentration mit zunehmender Konzentration des H_2O_2 weniger, was man auch erwarten konnte. Nehmen wir aber noch verdünntere Lösung des Salzes, z. B. $^1/_{80}$-molare, dann entbindet das Salz noch mehr Wasserstoffperoxyd, trotz des sehr grossen relativen Überschusses des letztern, wie man das aus folgendem Versuche sehen kann.

4. Versuch.

Die Konzentration des Salzes = 0·0125 Mole.

2 ccm der wässrigen Phase.
30·1 ccm $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$,
davon entsprechen 28·13 ccm dem freien und
1·97 ccm dem gebundenen H_2O_2.

10 ccm der ätherischen Phase.
9·1 ccm $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$,
8·9 „ „ „

Mittel 9·0 ccm, folglich entsprechen in 2 ccm der wässrigen Phase 28·13 ccm $KMnO_4$ dem freien H_2O_2.

Die Konzentration des gesamten	H_2O_2	= 0·376	Mole
„ „ „ gebundenen	„	= 0·0246	„
„ „ „ freien	„	= 0·3514	„ ,

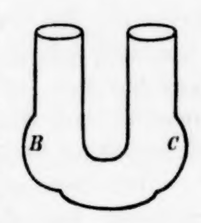
daraus folgt, dass 1·97 Mole H_2O_2 mit einem Mole des Salzes verbunden sind.

Nach längerm Stehen (3—4 Stdn.) einer $^1/_{20}$-mol. Lösung dieses Salzes fällt allmählich ein Niederschlag der Überuransäure, $UO(OH)_3(O_2H)$, aus der Lösung. Durch Zusatz des Wasserstoffperoxyds im Überschusse verzögert sich die Fällung des Niederschlages. Dasselbe geschieht bei einem Überschusse von Natronlauge. Wenn man H_2O_2 in einem sehr grossen Überschusse zusetzt, dann erfolgt die Zersetzung mit sehr bedeutender Sauerstoffentwicklung, und die Fällung wird beschleunigt.

Die Ausschüttelversuche und alle oben erwähnten Verhältnisse zeigen, dass das Salz in der Lösung sich unter Bildung von $NaOH$ und H_2O_2 zersetzt; die letzten bilden teils Natriumperoxyd, und in der Lösung entsteht ein Gleichgewicht zwischen H_2O_2, $NaOH$, Natriumperoxyd, dem Reste des zersetzten Salzes und dem unzersetzten Teil.

Um noch ausführlicher dieses Salz zu studieren, habe ich seine Leitfähigkeit und die Änderung der letzten mit der Verdünnung bestimmt.

Man kann die Leitfähigkeit dieses Salzes bei der Benutzung von platinierten Platinelektroden, jedoch nur von der Verdünnung $v = 128$ an, bestimmen; bei der Verdünnung $v = 64$ und besonders bei $v = 32$ tritt schon merkliche Zersetzung der Lösung unter Sauerstoffentwickelung ein, und zwar ist die Entwicklung stark genug, um genaue Messungen zu verhindern. Deshalb wurden die Bestimmungen von $v = 8$ bis $v = 128$ mit Hilfe von Weissblechelektroden ausgeführt, welche auf die Lösung dieses Salzes keine katalytische Wirkung ausüben. Die Elektroden waren genau solche, welche Calvert[1]) bei seiner Arbeit benutzte (hohlcylindrische Elektroden.) Diese Elektroden wurden in ein U-förmiges Gefäss von beistehender Gestalt getaucht. Die Erweiterungen ***B*** und *C* wurden zum bessern Vermischen der Flüssigkeit bei der Verdünnung hergestellt.



Bei der Verdünnung $v = 128$ (eigentlich schon bei $v = 64$) kann die Leitfähigkeitsmessung in diesem Gefässe, infolge zu grossen Widerstands, nicht ausgeführt werden, deshalb wurden die Messungen von $v = 64$ bis $v = 1024$ in gewöhnlichem Ostwaldschem Gefässe mit platinierten Platinelektroden vorgenommen. Die Leitfähigkeit ist in reziproken Ohms ausgedrückt.

	v	μ (U-förmiges Gefäss)	μ (Ostwaldsches Gefäss)	μ (Ostwaldsches Gefäss)
A.	8	76·96	—	—
	16	92·48	—	—
	32	111·36	—	—
	64	131·84	134·4	133·5
	128	—	148·2	147·91
	256	—	151·04	151·21
	512	—	150·1	150·33
	1024	—	149·4	149·59

	v	μ (U-förmiges Gefäss)	
B.	8	75·81	76·02
	16	91·38	92·00
	32	111·21	110·91
	64	132·1	131·91

[1]) Diese Zeitschr. **38**, 513 (1901).

v	Mittel μ
8	76·26
16	91·95
32	111·16
64	132·92
128	148·05
256	151·12
512	150·21
1024	149·49

Man sieht aus der angeführten Tabelle, dass die Leitfähigkeit anfangs mit der Verdünnung zunimmt und von $v = 256$ abnimmt. Diese Resultate zeigen in Übereinstimmung mit den Ausschüttelversuchen und mit dem Umstande, dass die Lösung von Na_4UO_8 stark alkalisch reagiert, dass Na_4UO_8 sich in der Lösung nicht als Salz der gewöhnlichen Säure verhält.

Die oben angeführten Tatsachen werden verständlich, wenn man annimmt, dass die Verbindung Na_4UO_8 ein Salz der sehr schwachen Säure $UO(OH)(O_2H)_3$ [oder $H_4(O_2)_3UO_2$] mit der Formel $Na_4(O_2)_3UO_2$ ist. Ein solches Salz kann in der Lösung folgenderweise hydrolysiert sein:

$$2\,Na_4(O_2)_3UO_2 + 5\,H_2O = 2\,Na_2H_2(O)_2UO_3 + H_2O_2 + NaOOH + 3\,NaOH.$$

Die dem Salz $Na_2H_2(O_2)_2UO_3$ entsprechende Säure $H_4(O_2)_2UO_3$ ist zwar schwach, aber doch nicht so schwach wie die Säure $H_4(O_2)_3UO_2$. Sobald daher die Säure $H_4(O_2)_2UO_3$ in der Lösung entsteht, bindet sie eine grössere Menge $NaOH$, wie die Säure $H_4(O_2)_3UO_2$, und deswegen nimmt die Leitfähigkeit ein wenig ab. Aber bei der langen Einwirkung von Wasser schreitet die Hydrolyse weiter fort, und schliesslich entsteht die Säure $UO(OH)_3(O_2H)$, welche, weil schwerlöslich, aus der Lösung fällt.

Überwolframsäuren.

Meine thermochemischen Versuche zeigen[1]), dass Überwolframsäure in der Lösung im bedeutenden Grade in Wolframsäure und Wasserstoffperoxyd zersetzt und nur bei Gegenwart eines grossen Überschusses des H_2O_2 nahezu nicht dissociiert ist. Um diese Folgerung aus den thermochemischen Versuchen zu kontrollieren, habe ich Ausschüttelversuche mit Äther an Lösungen von Wolframsäure und verschiedenen Mengen von H_2O_2 ausgeführt.

Die Ausschüttelversuche wurden bei 20° folgendermassen ausgeführt: 20 ccm der wässrigen Lösung, welche nach den Versuchen die unten angeführte Zusammensetzung hatte, wurden mit 50 ccm des

---

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 108 (1900) und Diese Zeitschr. **40**, 368 (1902).

mit Wasser gesättigten Äthers geschüttelt, und beide Phasen wurden analysiert. (1 ccm des $KMnO_4$, welches zu diesen Versuchen benutzt wurde, $= 0 \cdot 00168$ g H_2O_2.) Teilungskoeffizient bei $20^0 = 0 \cdot 064$.

Versuch 1. $^1/_{20}$-molar Na_2WO_4; $^1/_8$-molar H_2SO_4; 0·265-molar H_2O_2.

2 ccm der wässrigen Phase.	10 ccm Äther.
10·75 ccm $KMnO_4$	2·6 ccm $KMnO_4$
10·70 „	2·55 „
10·80 „	2·56 „
10·75 „	
Mittel = 10·75 ccm, davon entsprechen	= 2·57 ccm, folglich entsprechen
8·04 ccm dem freien H_2O_2	in 2 ccm der wässrigen Phase
und 2·71 ccm dem gebundenen H_2O_2.	8·04 ccm $KMnO_4$ dem freien H_2O_2.

Die Konzentration des gebundenen $H_2O_2 = 0 \cdot 067$ Mol, daraus folgt, dass 1·34 Mole des H_2O_2 mit einem Mole des WO_3 verbunden sind.

Versuch 2. $^1/_{20}$-molar Na_2WO_4 + $^1/_8$-molar H_2SO_4 + $^1/_5$-molar H_2O_2.

2 ccm der wässrigen Phase.	10 ccm Äther.
8·1 ccm $KMnO_4$	1·9 ccm $KMnO_4$
8·1 „	1·77 „
8·1 ccm, davon entsprechen	1·91 „
5·81 ccm dem freien H_2O_2	1·86 ccm, folglich entsprechen
und 2·29 ccm dem gebundenen H_2O_2.	5·81 ccm $KMnO_4$ dem freien H_2O_2
	in 2 ccm Wasser.

Die Konzentration des gebundenen $H_2O_2 = 0 \cdot 0566$ Mol, daraus folgt, dass 1·13 Mole des H_2O_2 mit einem Mole WO_3 verbunden sind.

Versuch 3. $^1/_{20}$-mol. Na_2WO_4 + $^1/_8$-mol. H_2SO_4 + 0·097-mol. H_2O_2.

2 ccm der wässrigen Phase.	20 ccm Äther.
3·91 ccm $KMnO_4$	1·53 ccm $KMnO_4$
3·86 „	1·49 „
3·92 „	1·45 „
3·89 ccm, davon entsprechen	1·49 ccm, folglich entsprechen
2·33 ccm dem freien H_2O_2 und	2·33 ccm $KMnO_4$ dem freien H_2O_2
1·56 ccm dem gebundenen H_2O_2.	in 2 ccm Wasser.

Die Konzentration des gebundenen $H_2O_2 = 0 \cdot 0385$ Mol, daraus folgt, dass 0·77 Mole des H_2O_2 mit einem Mole WO_3 verbunden sind.

Diese Versuche zeigen, dass auch in der Lösung, ausser der Säure $WO_2(OH)(O_2H)$ die Säure $WO_2(O_2H)_2$ existiert. Diese beiden Übersäuren zersetzen sich in der Lösung unter Bildung von Wasserstoffperoxyd oder mit andern Worten, sie werden hydrolysiert unter Bildung von H_2O_2 und der entsprechenden Säure. Die Hydrolyse hängt natürlich von der Konzentration des H_2O_2 und von der Temperatur ab.

Bei sehr hoher Konzentration des zugesetzten H_2O_2 erfolgt die Hydrolyse wahrscheinlich nur nach dem Schema:

$$WO_2(O_2H)_2 + H_2O + \rightleftarrows WO_2(OH)(O_2H) + H_2O_2.$$

Dasselbe geschieht wahrscheinlich auch bei hoher Konzentration von H_2WO_4. Bei geringern Konzentrationen von Wasserstoffperoxyd erfolgt die Hydrolyse auch nach der Gleichung:

$$WO_2(OH)(O_2H) + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)_2 + H_2O_2,$$

und wir haben das Gleichgewicht:

$$nWO_2(O_2H)_2 + xH_2O \rightleftarrows (n-m)WO_2(OH)(O_2H) + mWO_2(OH)_2 + (n+m)H_2O_2$$

Bei sehr geringen Konzentrationen von Wasserstoffperoxyd ist $WO_2(O_2H)_2$ in der Lösung nicht vorhanden, und die Hydrolyse findet nur nach der Gleichung:

$$WO_2(OH)(O_2H) + H_2O \rightleftarrows WO_2(OH)_2 + H_2O_2$$

statt.

Die Ausschüttelversuche zeigen also, dass die Übersäure $WO_2(O_2H)_2$, in welcher das Verhältnis des aktiven Sauerstoffs zu Wolfram $= 2:1$ ist, existiert; in der Form der Salze existieren auch die Übersäuren: $WO(OH)(O_2H)_3$ und $WO(O_2H)_4$, für die das Verhältnis O (aktiv): $W = 3:1$ und $4:1$. Als Beispiel solcher Salze seien die von Melikoff und mir erhaltenen Natrium- und Kaliumsalze der Überwolframsäure der Formeln $Na_2H_2(O_2)_3WO_2$ und $K_2H_2(O_2)_4WO_2$ genannt.

Es ist natürlich möglich, dass auch die freien Übersäuren, welche diesen Salzen entsprechen, und sogar die Übersäuren $W(OH)(O_2H)_5$ $W(O_2H)_6$ bei niedriger Temperatur existieren.

Die Salze der Übervanadinsäuren.

Leitfähigkeit von KVO_4 und $K_8V_5O_{26} + 2H_2O$.

Ich habe die Untersuchung der Leitfähigkeit dieser Verbindungen unternommen, um die Frage zu lösen, ob sie sich in der Lösung als Salze der Säuren verhalten, und, wenn die Sache so liegt, ob sie Salze einer ein-, zwei-, oder mehrbasischen Säure sind.

Die Versuche wurden bei 25° in Ostwaldschem Leitfähigkeitsgefässe mit platinierten Platinelektroden ausgeführt. Bei der Verdünnung $v = 32$ und sogar bei $v = 64$ zersetzt sich die Lösung von KVO_4 in Berührung mit platinierten Platinelektroden und entwickelt dabei Sauerstoff. Diese Entwicklung von Gasbläschen gestattet nicht, die Leitfähigkeit bei diesen Verdünnungen zu bestimmen, und deshalb musste ich mich auf Bestimmungen von $v = 128$ an beschränken.

Die Lösung von $K_8V_5O_{26}$ zersetzt sich unter diesen Umständen so unbedeutend, dass die Messungen nicht behindert werden. Die Leitfähigkeit ist in reziproken Ohms ausgedrückt.

KVO_4.

v	μ			μ Mittel
	I.	II.	III.	
128	134·4	135·2	134·8	134·8
256	137·5	138·5	—	138·0
512	139·9	139·4	—	139·2
1024	140·3	140·8	140·0	140·36

$$\Delta = \mu_{1024} - \Delta_{128} = 5{\cdot}56.$$

Ich habe aus Leitfähigkeitsdaten von Ostwald für eine ganze Reihe von einbasischen Säuren $\Delta = \mu_{1024} - \mu_{128}$ berechnet und gefunden, dass Δ zwischen 4 und 6·8 schwankt.

Offenbar ist die Verbindung KVO_4 also ein Salz der einbasischen Säure HVO_4.

$^1/_8 K_8V_5O_{26}$.

v	I. μ	II. μ	μ (Mittel)
32	92·03	92·09	92·06
64	103·00	103·50	103·25
128	107·4	107·50	107·45
256	113·10	114·94	114·02
512	115·20	115·68	115·44
1024	116·04	116·40	116·22

$$\Delta = \mu_{1024} - \mu_{32} = 24{\cdot}16.$$

Die Daten der Leitfähigkeitsmessungen zeigen, dass die Verbindung $K_8V_5O_{26}$ wirklich ein Salz der Säure ist, und $\Delta = 24{\cdot}16$ lässt erkennen, dass wir eine zweibasische Säure haben.

Aber die Analyse[1]) dieses Salzes entspricht der Formel $K_8V_5O_{26}$; wäre diese Verbindung ein Salz der zweibasischen Säure, dann sollte das Verhältnis zwischen K und V nicht gleich 8 : 5 sein. Auf Grund der Analyse und der Verhältnisse dieser Verbindung haben Melikoff und ich die Vermutung ausgesprochen, dass $K_8V_5O_{26}$ ein Doppelsalz der Formel: $3K_4V_2O_{12} + 4KVO_4 + 4H_2O$ ist; der erste Bestandteil dieser Verbindung ist das Kaliumsalz der vierbasischen Pyropervanadinsäure, und der zweite ist das gewöhnliche Kaliumpervanadat (Salz der einbasischen Säure[2])).

Man kann kaum annehmen, dass unsere Analyse falsch ist, weil $K_8V_5O_{26}$ sehr leicht in Gestalt eines krystallinischen Pulvers zu erhalten und im festen Zustande wie in der Lösung[3]) sehr beständig ist.

Die Daten der Analyse also einerseits und anderseits der Umstand, dass Δ für zweibasische Säuren im Durchschnitt gleich 21—22

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 405 (1899).

[2]) Loc. cit.

[3]) Loc. cit. und Zeitschr. f. anorg. Chemie **32**, 341 (1902).

ist und nur selten den Wert 24 oder 25 hat, deuten darauf, dass $K_8V_5O_{26}$ wirklich das Doppelsalz der oben angeführten Formel ist.

Vom Standpunkte der hier entwickelten Anschauungsweise über die Natur der Übersäuren soll die Formel dieses Salzes folgendermassen geschrieben werden:

$$3K_4(O_2)_5(VO)_2 + 4K(O_2)VO_2 + 4H_2O$$

oder:

$$3[K_2(O_2)_2VO]_2O_2 + 4K(O_2)VO_2 + 4H_2O.$$

Natriumperborat, $NaBO_3$.

Die in dieser Notiz beschriebenen Verbindungen: $Na_4(O_2)_3UO_2$, $H_2(O_2)WO_3$, $WO_2(O_2)_2H_2$, $K_8V_5O_{26}$ und KVO_4[1]) zersetzen sich mehr oder weniger in der Lösung unter Bildung von H_2O_2. Ähnliche Zersetzung erleidet auch Natriumperborat. Wie die Ausschüttelversuche zeigen, enthielt die Lösung dieses Salzes bei 25° fast 60% des in ihm enthaltenen Wasserstoffperoxyds im freien[2]) Zustande.

Anderseits bindet aber Borsäure nach meinen Versuchen in wässriger Lösung (bei 25°) kein Wasserstoffperoxyd. Beim Ausschütteln einer Lösung von Borsäure mit Äther, die einen Überschuss von H_2O_2 enthält, nimmt der Verteilungskoeffizient nicht ab, sondern ein wenig zu. Das bedeutet, dass die in Äther befindliche Borsäure[3]) sich mit H_2O_2 verbindet. In ätherischer Lösung existiert also freie Überborsäure, während sie sich in wässriger Lösung trotz des Vorhandenseins eines Überschusses von Wasserstoffperoxyd vollständig oder bis auf eine geringe Menge in Borsäure und H_2O_2 zersetzt.

Ich glaube demnach, dass Natriumperborat bei 25° als solches in der wässrigen Lösung nicht existiert; es zersetzt sich nach der Gleichung:

$$Na(O_2)BO + H_2O = Na(O_2)H + HBO_2.$$

Das Natriumperoxyd zerfällt seinerseits zum Teil[4]) in Wasserstoffperoxyd und $NaOH$. Ein Teil des gebildeten $NaOH$ verbindet sich mit Borsäure, und in der Lösung existieren also nebeneinander: borsaures Natrium, Borsäure, Natriumperoxyd, Wasserstoffperoxyd, $NaOH$ und Spuren von $NaBO_3$. — So liegt die Sache bei 25°. Bei der Erniedrigung der Temperatur bildet sich Natriumperborat nach der Gleichung:

$$Na(O_2)H + (OH)BO = Na(O_2)BO + H_2O.$$

Darauf deutet der Umstand, dass die Herren E. Constam[5]) und Cora Bennett die Leitfähigkeit von $NaBO_3$ bei 0° gemessen haben.

---

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

[3]) Sie löst sich in Äther, wenn auch sehr wenig.

[4]) Calvert, Diese Zeitschr. 38, 513 (1901).

[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 265 (1900).

Wäre aber bei dieser Temperatur in der Lösung nur 5% des gesamten H_2O_2 in freiem Zustande vorhanden, so könnte man die Messungen bei $v = 64$ und besonders bei $v = 32$ nicht ausführen[1]).

Ausserdem hätte das von den genannten Forschern gefundene $\Delta = 9$ einen andern Wert, wenn Natriumperborat sich bei 0° auf solche Weise, wie bei 25°, zersetzte.

Zum Schlusse möchte ich einige Bemerkungen über meine Auffassung der Übersäuren, als salzartiger Derivate von H_2O_2, machen.

Die Peroxyde der Alkali- und Erdalkalimetalle werden von verschiedenen Forschern als Salze des Wasserstoffperoxyds betrachtet[2]). W. Böttger hat vorgeschlagen[3]), auch die Peroxyde des Thoriums und anderer diesem ähnliche als Wasserstoffperoxydsalze zu betrachten, weil die Lösung eines Thoriumsalzes mit Wasserstoffperoxyd einen Niederschlag von Thoriumperoxyd gibt, welcher bei der Einwirkung von Schwefelsäure H_2O_2 frei macht.

Ganz analoge Eigenschaften haben auch Übersäuren: sie bilden sich bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd und machen bei der Einwirkung von Schwefelsäure H_2O_2 frei. Deshalb habe ich vorgeschlagen, wie schon oben erwähnt wurde, auch Übersäuren als salzartige Derivate von Wasserstoffperoxyd zu betrachten. Solche Auffassungsart ist keine neue. — A. Baeyer z. B. betrachtet schon längst die organischen Peroxyde, die organischen Übersäuren und auch Perschwefelsäuren als Salze von H_2O_2.

Ich glaube, dass diese Anschauungsweise jedenfalls einfach und bequem ist.

Professor R. Luther hat mir privatim vorgeschlagen, die Übersäuren als gemischte Anhydrosäuren zu betrachten, welche sich aus entsprechenden Säuren und Wasserstoffperoxyd mit Wasserelimination bilden, genau so wie Anhydrosäuren aus Säuren. Diese Auffassung lässt sich ohne Änderung der von mir oben vorgeschlagenen Formeln und Reaktionsgleichungen durchführen.

---

[1]) Siehe oben meine Versuche über Leitfähigkeit von KVO_4 und auch meine Notiz über die Katalyse der Übersäuren (loc. cit.).

[2]) Schöne, Lieb. Ann. **193**, 241 (1878). — Hanriot, Compt. rend. **100**, 172 (1885). — Spring, Bulletin de l'Academie royal de Belgique (3) **30**, 47 (1895). — A. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 741—743 (1901). — Mendelejeff, Grundzüge der Chemie (1895). — G. Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 622 (1901). — Calvert, Diese Zeitschr. **38**, 513 (1901).

[3]) Grundriss der qualitativen Analyse vom Standpunkte der Lehre von den Ionen, S. 229. Leipzig 1902.

Dann drückt z. B. die Formel der Übervanadinsäure, $VO_2(O_2H)$, nicht die Tatsache, dass diese Verbindung ein Salz von H_2O_2 ist, aus, sondern dass $VO_2(O_2H)$ eine gemischte Anhydrosäure ist, welche sich nach der Gleichung:

$$VO_2(OH) + H(O_2H) = VO_2(O_2H) + H_2O$$

bildet.

Die oben erwähnte Formel $WO_2(O_2)_2Na_2$ besagt nach dieser Auffassung, dass diese Verbindung ein Salz der gemischten Anhydrosäure ist, welche in ihrer Molekel zwei Molekeln H_2O_2 enthält, was man durch Symbol $(O_2)_2$ bezeichnet.

Zusammenfassung.

1. Die Verbindung Na_4UO_8 ist ein Salz der schwachen Säure $UO(OH)(O_2H)_3$ der Formel $Na_4(O_2)_3UO_2$; in wässriger Lösung ist dieselbe in $NaOH$ und H_2O_2 hydrolysiert, wobei wir ein Gleichgewicht zwischen unzersetztem Salze und seinen Zersetzungsprodukten haben. Beim Stehen der Lösung von Na_4UO_8 bildet sich die Übersäure $UO(OH)_3(O_2H)$, welche, weil sie schwer löslich ist, aus der Lösung fällt.

2. Ausser der Überwolframsäure, $WO_2(OH)(O_2H)$, existiert in der Lösung auch die Überwolframsäure, $WO_2(O_2H)_2$, und bei niedriger Temperatur existieren wahrscheinlich auch die Säuren $WO(OH)(O_2H)_3$ und $WO(O_2H)_4$.

3. Die Überwolframsäuren, $WO_2(OH)(O_2H)$ und $WO_2(O_2H)_2$, sind in wässriger Lösung unter Bildung von H_2O_2 hydrolysiert.

4. Die Resultate der Leitfähigkeitsmessungen von KVO_4 und $K_8V_5O_{26}$ deuten an, dass die erste Verbindung ein Salz der einbasischen Säure und die zweite eine doppelte Verbindung des Salzes der vierbasischen Pyropervanadinsäure mit dem Salze der einbasischen Metapervanadinsäure ist.

5. In der wässrigen Lösung von Natriumperborat bei 25° befinden sich nebeneinander borsaures Natrium, $NaOH$, Natriumperoxyd, Borsäure, Wasserstoffperoxyd und vielleicht Spuren von $NaBO_3$. Bei Temperaturerniedrigung bilden sich immer grössere Mengen des $NaBO_3$, und bei 0° existiert in der Lösung fast ausschliesslich Natriumperborat.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, 17. Juli 1902.

Übervanadinsäure.

Von

L. Pissarjewsky.

Im Jahre 1861 hat Werter gezeigt, dass eine saure Lösung der vanadinsauren Salze beim Zusetzen von Wasserstoffperoxyd eine rote Färbung annimmt. Beim Schütteln einer solchen Lösung mit Äther bleibt der letztere farblos, was bedeutet, dass die erhaltene Verbindung in Äther unlöslich ist. Diese rote Färbung bleibt, nach den Beobachtungen von Werter, beim gelinden Erwärmen bestehen, und deswegen kann man die Lösung konzentrieren[1]).

A. Scheuer hat gefunden, dass man beim Auflösen von rotem Vanadinpentoxyd in einer schwefelsäurehaltigen Wasserstoffperoxydlösung eine rote Lösung bekommt; im Vakuum fallen aus dieser Lösung schmutziggelbe Krystalle aus, welche sich in Wasser mit roter Farbe auflösen; die so erhaltene Lösung entwickelt bei der Einwirkung von Salzsäure Chlor und Sauerstoff[2]).

Vanadinpentoxyd löst sich, wie meine Versuche gezeigt haben, in wässriger Lösung des chemisch reinen Wasserstoffperoxyds auf. Die so erhaltene Lösung hat eine rote Farbe, zersetzt sich allmählich unter Sauerstoffentwicklung und reagiert sauer (sie wirkt auf Kongopapier und gibt eine intensive blaue Färbung des letzten, während weder Wasserstoffperoxyd noch Wasser, in welchem V_2O_5 suspendiert ist, mit Kongopapier reagieren). Es ist klar, dass wir beim Auflösen von Vanadinpentoxyd in einer wässrigen Lösung von H_2O_2 eine Säure erhalten. Wie Ausschüttelversuche der Lösung von V_2O_5 in Wasserstoffperoxydlösung mit Äther und Titrationsversuche (siehe unten) zeigten, ist diese Säure Übervanadinsäure, HVO_4, welche sich nach der Gleichung:

$$V_2O_5 + 2H_2O_2 = 2HVO_4 + H_2O$$

bildet.

Die Reaktion verläuft bei gewöhnlicher Temperatur unter energischer Sauerstoffentwicklung, und man braucht sehr viel H_2O_2, um eine geringe Menge des V_2O_5 aufzulösen (das beruht darauf, dass V_2O_5

---

[1]) Journ f prakt. Chemie **83**, 195.

[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **16**, 284 (1897).

und die Vanadinsäuren Wasserstoffperoxyd katalysieren). Deshalb ist es besser, das System während der Reaktion abzukühlen; dann geht die Auflösung viel langsamer vor sich, und man verbraucht viel geringere Mengen von Wasserstoffperoxyd.

Die Ausschüttelversuche mit Äther.

1. Versuch. Die Lösung wurde aus der krystallinischen Modifikation des V_2O_5 bereitet und enthielt, wie auch in den andern unten angeführten Versuchen, einen Überschuss von freiem Wasserstoffperoxyd. Die Versuche wurden bei 20° ausgeführt.

Konzentration des V_2O_5 = 0·05 Mole
Konzentration des H_2O_2 = 0·2237 „

2 ccm der wässrigen Phase brauchen
17·9 ccm $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$ (Mittel aus zwei Bestimmungen)
10·81 ccm entsprechen dem freion H_2O_2,

7·09 ccm entsprechen dem gebundenen H_2O_2.

20 ccm der ätherischen Phase brauchen
6·92 ccm $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$ (Mittel aus zwei Bestimmungen), was
10·81 ccm in 2 ccm der wässrigen Phase entspricht.

Hieraus berechnet man die Konzentration des gebundenen H_2O_2 = 0·0886 Mole. Folglich sind 0·87 Mole des H_2O_2 mit einem Atome des Vanadiums verbunden.

2. Versuch. Die Lösung wurde aus der amorphen Modifikation des V_2O_5 bereitet.

Konzentration des V_2O_5 = 0·05 Mole,
Konzentration des H_2O_2 = 0·1509 „

2 ccm der wässrigen Phase brauchen
12·07 ccm $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$ (Mittel aus zwei Bestimmungen),
2·01 ccm entsprechen dem freien H_2O_2,

10·06 ccm entsprechen dem gebundenen H_2O_2.

20 ccm der ätherischen Phase brauchen
1·28 ccm }
1·30 ccm } $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$,

1·29 ccm, was 2·01 ccm in 2 ccm Wasser entspricht.

Die Konzentration des gebundenen H_2O_2 = 0·1256 Mole.

Hieraus folgt, dass 1·26 Mole des H_2O_2 mit einem Atome des Vanadiums verbunden sind.

3. Versuch. Die Lösung wurde aus der krystallinischen Modifikation des V_2O_5 bereitet.

Konzentration des V_2O_5 = 0·05 Mole
Konzentration des H_2O_2 = 0·19 „

2 ccm der wässrigen Phase brauchen
15·2 ccm $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$ (Mittel aus zwei Bestimmungen)
6·25 ccm entsprechen dem freien H_2O_2,

8·95 ccm entsprechen dem gebundenen H_2O_2.

20 ccm der ätherischen Phase brauchen
4·05 ccm }
3·95 ccm } $^1/_{20}$-norm. $KMnO_4$

4·0 ccm, was 6·25 ccm in 2 ccm der wässrigen Phase entspricht.
Konzentration des gebundenen H_2O_2 = 0·112 Mole.

Hieraus folgt, dass **1·12** Mole des H_2O_2 mit einem Atome des Vanadiums gebunden sind.

Titrationsversuche.

Als Indikator diente Kongopapier.

Von der Lösung des ersten Versuchs wurden auf 12·95 ccm
10·95 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ verbraucht.

Von der Lösung des zweiten Versuchs wurden auf 12·6 ccm
11·24 ccm $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ verbraucht.

Von der Lösung des dritten Versuchs wurden auf 10·1 ccm
9·2 ccm }
auf 10·0 ccm 9·0 ccm } $^1/_{10}$-norm. $NaOH$ verbraucht.

Man kann aus den Titrationsversuchen sehen, dass man auf eine bestimmte Zahl von ccm der in Bezug auf Vanadium $^1/_{10}$-norm. Lösung der Säure immer eine kleinere Zahl von ccm der $^1/_{10}$-norm. $NaOH$-Lösung verbraucht. Das beruht erstens darauf, dass die Säure gegen Ende der Titration, wenn sie sehr verdünnt ist, auf Kongopapier nicht wirkt, zweitens darauf, dass das beim Titrieren erhaltene Salz in der Lösung zum Teil hydrolysiert ist. Deswegen können wir sagen, dass die in Bezug auf Vanadium $^1/_{10}$-norm. Lösung auch in Bezug auf die gebildete Säure $^1/_{10}$-norm. ist (H_2O_2 kann man nicht mit $NaOH$ titrieren, wenn man Kongopapier als Indikator benutzt).

Anderseits ist nach den Ausschüttelversuchen ein Mol H_2O_2 mit einem Atome Vanadium verbunden. Die Daten der Ausschüttelversuche schwanken in ziemlich weiten Grenzen. Das beruht darauf, dass die erhaltene Lösung der Übervanadinsäure sich immer unter Sauerstoffentwicklung zersetzt. Jedenfalls deuten die Ausschüttelversuche darauf hin, dass ein Mol H_2O_2 mit einem Atome Vanadium verbunden ist.

Die Ausschüttelversuche und die Titrationsversuche zeigen also, dass sich bei der Auflösung von V_2O_5 in wässriger Wasserstoffperoxydlösung die Übervanadinsäure HVO_4 (oder $VO_2(O_2H)$) bildet, welche nach den Leitfähigkeitsmessungen des Kaliumsalzes dieser Säure als einbasische Säure zu betrachten ist (siehe meine vor kurzem erschienene Arbeit: „Der Zustand einiger Übersäuren und ihrer Salze in Lösung").

Die so erhaltene Lösung der Übervanadinsäure zersetzt sich allmählich unter Sauerstoffentwicklung, und zuletzt bekommt man eine gelbe Lösung, welche kein Wasserstoffperoxyd enthält und sauer rea-

giert. Offenbar bildet sich eine Vanadinsäure. Beim Titrieren einer derartigen $^1/_{10}$-norm. Lösung verbraucht man manchmal so viel $^1/_{10}$-norm. *NaOH*-Lösung wie anfangs, d. h. als nur die Übervanadinsäure in der Lösung war, manchmal nur die Hälfte dieser Menge, manchmal etwa ein Drittel.

Hieraus folgt, dass verschiedene Vanadinsäuren sich beim Zersetzen der Lösung der Übervanadinsäure bilden, wie dies die folgenden Gleichungen erkennen lassen:

$$HVO_4 = HVO_3 + O;\ 4\,HVO_4 = H_2V_4O_{11} + H_2O + 2\,O_2$$

oder:
$$6\,HVO_4 = H_2V_6O_{16} + 2\,H_2O + 3\,O_2.$$

Im letzten Falle bleibt die Lösung rot gefärbt (die Farbe der $H_2V_6O_{16}$).

Dieselben Vanadinsäuren bilden sich bei der Wirkung von Wasserstoffperoxyd auf V_2O_5, wenn sich dieses im Überschusse befindet, nach folgenden Gleichungen:

$$V_2O_5 + H_2O_2 = 2\,HVO_3 + O;\ 2\,V_2O_5 + H_2O_2 = H_2V_4O_{11} + O$$

und:
$$3\,V_2O_5 + H_2O_2 = H_2V_6O_{16} + O.$$

Wenn wir zu den auf irgendwelche Weise erhaltenen Lösungen der Vanadinsäuren Wasserstoffperoxyd zusetzen, nimmt die Lösung eine rote Farbe an; das geschieht aber nicht sogleich, — manchmal nach einigen Minuten, bisweilen erst nach einigen Stunden, manchmal ändert sich die Farbe der Lösung auch gar nicht.

Das kann man dadurch erklären, dass nicht alle Vanadinsäuren im stande sind, die Übervanadinsäure HVO_4 zu bilden. Man kann annehmen, dass die Säuren $H_2V_4O_{11}$ und $H_2V_6O_{16}$ die Übervanadinsäure HVO_4 nicht direkt bilden; beim Stehen aber verwandeln sie sich in HVO_3:

$$H_2V_4O_{11} + H_2O = 4\,HVO_3 \quad \text{und} \quad H_2V_6O_{16} + 2\,H_2O = 6\,HVO_3,$$

und diese letztere ist schon im stande, bei der Einwirkung von H_2O_2 in die Übersäure HVO_4 überzugehen.

Man kann aber auch annehmen, dass $H_2V_4O_{11}$ und $H_2V_6O_{16}$ mit H_2O_2 nicht HVO_4, sondern die andern Übersäuren bilden, z. B.:

$$(HO)_2V_4O_9 + 2\,H(O_2H) = (HO_2)_2V_4O_9 + 2\,H_2O$$

und:
$$(HO)_2V_6O_{14} + 2\,H(O_2H) = (HO_2)_2V_6O_{14} + 2\,H_2O.$$

Diese Übervanadinsäuren sind vielleicht nicht rot gefärbt; beim Stehen in wässriger Lösung können sie sich allmählich in HVO_4 verwandeln, und deshalb rötet sich die Lösung der Vanadinsäuren beim Zusetzen des H_2O_2 nicht sogleich.

Die Übervanadinsäure bildet sich aus Vanadinsäure und Wasserstoffperoxyd nach der Gleichung:

$$VO_2(OH) + H(O_2H) = VO_2(O_2H) + H_2O,$$

d. h. dass Übervanadinsäure ein salzartiges Derivat des Wasserstoffperoxyds ist.

Die so erhaltene Verbindung $VO_2(O_2H)$ kann auf zweierlei Weise in der Lösung dissociieren:

$$VO_2(O_2H) \rightleftarrows VO_2^{\cdot} + O_2H'$$

und:

$$VO_2(O_2H) \rightleftarrows VO_2(O_2)' + H^{\cdot}.$$

Zwischen diesen Ionen findet in der Lösung das Gleichgewicht statt:

$$VO_2^{\cdot} + O_2H' \rightleftarrows VO_4' + H^{\cdot}.$$

Da die Lösung der Übervanadinsäure ziemlich stark sauer reagiert (intensive blaue Färbung von Kongopapier), so darf man wohl annehmen, dass die Ionen $VO_2^{\cdot}$ und O_2H' darin nur in geringer Menge vorhanden sind.

Wenn wir auf irgend welche Weise die $H^{\cdot}$-Ionen vernichten, verläuft die Reaktion von links nach rechts — die Ionen $VO_2^{\cdot}$ und O_2H' verwandeln sich in die Ionen VO_4' und $H^{\cdot}$.

Beim Titrieren der Übervanadinsäurelösung mit $NaOH$ vernichten wir die $H^{\cdot}$-Ionen, und deswegen gehen die Ionen $VO_2^{\cdot}$ und O_2H' bei Zusetzen der $NaOH$-Lösung allmählich in die Ionen VO_4' und $H^{\cdot}$ über, während die $H^{\cdot}$-Ionen mit OH-Ionen des Alkali Wasser bilden, und zuletzt bekommen wir nur die Ionen $Na^{\cdot}$ und VO_4', oder mit andern Worten: es bildet sich das Natriumsalz der Übervanadinsäure $VO_2(O_2)Na$ in der Lösung.

Bei der Wirkung von Schwefelsäure auf die Lösung dieses Salzes erfolgt die Reaktion nach der Gleichung:

$$2\,NaVO_4 + H_2SO_4 = Na_2SO_4 + 2\,HVO_4,$$

und in zweiter Stufe nach dem Schema:

$$2\,VO_2(O_2H) + H_2SO_4 = (VO_2)_2SO_4 + 2\,H_2O_2.$$

Dadurch erklärt sich die Bildung des Wasserstoffperoxyds bei der Wirkung der Schwefelsäure auf die Salze der Übervanadinsäure.

Die Bildung dieser Salze, wie des oben beschriebenen Natriumsalzes bei der Wirkung des H_2O_2 auf das entsprechende Salz der Vanadinsäure kann man folgenderweise erklären.

Nehmen wir als Beispiel das Kaliumsalz KVO_3. Dieses Salz reagiert in der Lösung schwach alkalisch, d. h., dass es sich etwa nach der Gleichung: $KVO_3 + H_2O \rightleftarrows KOH + HVO_3$ hydrolysiert. Bei der Wirkung von H_2O_2 auf die Lösung des KVO_3 bildet sich einerseits Kaliumperoxyd:

$$KOH + H(O_2H) = KO_2H + H_2O,$$

anderseits Übervanadinsäure:

$$VO_2(OH) + H(O_2H) = VO_2(O_2H) + H_2O;$$

das ruft die weitere Zersetzung des KVO_3 in KOH und HVO_3 hervor; dann bildet sich noch eine gewisse Menge von KO_2H und $VO_2(O_2H)$ u. s. w. Die so erhaltene Übervanadinsäure gibt mit in der Lösung befindlichem Kaliumion das Kaliumsalz $VO_2(O_2)K$, und dieser Prozess ruft die weitere Bildung der $VO_2(O_2H)$ hervor u. s. w. Ausserdem reagiert HVO_4 mit KO_2H nach der Gleichung:

$$KO_2H + VO_2(O_2)H = VO_2(O_2)K + H(O_2H),$$

und zuletzt bekommen wir in der Lösung nur $VO_2(O_2)K$ und vielleicht sehr geringe Mengen, fast Spuren von Kaliumperoxyd, KOH und freier Übervanadinsäure.

Zusammenfassung.

Bei der Auflösung des Vanadiumpentoxyds in wässrigem, chemischreinem Wasserstoffperoxyd bildet sich einbasische Übervanadinsäure, $H(O_2)VO_2$. Diese Lösung zersetzt sich beim Stehen unter Sauerstoffentwicklung und Bildung der Vanadinsäuren (Meta-, Tetra- oder Hexavanadinsäure); dieselben Vanadinsäuren bilden sich bei der Wirkung von wässrigem H_2O_2 auf einen Überschuss des V_2O_5. Diese Vanadinsäuren gehen bei der Wirkung von H_2O_2 in die Übersäure $H(O_2)VO_2$ über.

Leipzig, Physikalisch-chemisches Institut, 17. Juli 1902.

Über
die Dissipationsfunktion einer zähen Flüssigkeit.

Von

Ladislaus Natanson[1]).

§ 1. Um eine ganz allgemeine Definition der Dissipationsfunktion einer Flüssigkeit zu gewinnen, kann man in folgender Weise verfahren. Wir bezeichnen mit ϱ die Dichte der Flüssigkeit, mit u, v, w die Komponenten der Geschwindigkeit, mit p_{xx}, p_{yy}, p_{zz}, p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} die Komponenten des Druckes, mit p den mittlern Druck in einem Punkte x, y, z und im Augenblick t. X, Y, Z seien die Komponenten der Beschleunigung, welche die äussern Kräfte im bezeichneten Punkte und im bezeichneten Augenblick hervorbringen. Mit diesen Bezeichnungen hat man drei ganz allgemeine Gleichungen, deren erste die folgende ist:

$$\varrho\left(\frac{du}{dt}-X\right)+\frac{\partial p_{xx}}{\partial x}+\frac{\partial p_{yx}}{\partial y}+\frac{\partial p_{zx}}{\partial z}=0. \tag{1a}$$

$\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{f}$ seien die kinetische und die freie Energie[2]) der Flüssigkeit; wir setzen:

$$e=\frac{\partial u}{\partial x}; \qquad a=\frac{\partial w}{\partial y}+\frac{\partial v}{\partial z}; \tag{2a}$$

$$f=\frac{\partial v}{\partial y}; \qquad b=\frac{\partial u}{\partial z}+\frac{\partial w}{\partial x}; \tag{2b}$$

$$g=\frac{\partial w}{\partial z}; \qquad c=\frac{\partial v}{\partial x}+\frac{\partial u}{\partial y}; \tag{2c}$$

wir bezeichnen durch ω die Summe $e+f+g$ und durch $d\Omega$ ein Element des Flüssigkeitsvolumens Ω. Die Gleichungen (1) ergeben dann die folgende Gleichung;

---

[1]) Nach dem „Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie", Octobre 1902, übersetzt von A. Mittasch.

[2]) Siehe Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie, März 1896, S. 117; Diese Zeitschr. 21, 193 (1896).

$$d\mathfrak{T} + d\mathfrak{F} = dt\iiint d\Omega\varrho\,(uX + vY + wZ)$$
$$- dt\iiint d\Omega\Big\{p\omega + u\Big(\frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z}\Big)$$
$$+ v\Big(\frac{\partial p_{xy}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yy}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zy}}{\partial z}\Big)$$
$$+ w\Big(\frac{\partial p_{xz}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yz}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zz}}{\partial z}\Big)\Big\}. \qquad (3)$$

S sei die Oberfläche, welche das Volumen Ω begrenzt, und dS ein Element dieser Oberfläche. Wir bezeichnen mit P_x, P_y, P_z die Komponenten des äussern Druckes, ausgeübt auf das Element dS. Die Gleichung (3) kann dann in folgender Form geschrieben werden:

$$d\mathfrak{T} + d\mathfrak{F} = dt\iiint d\Omega\varrho(uX + vY + wZ)$$
$$+ dt\iint dS\,(uP_x + vP_y + wP_z)$$
$$+ dt\iiint d\Omega\,\{(p_{xx} - p)\,e + (p_{yy} - p)\,f +$$
$$+ (p_{zz} - p)\,g + p_{yz}\,a + p_{zx}\,b + p_{xy}c\}. \qquad (4)$$

Die dreifachen Integrale beziehen sich auf alle Elemente des Volumens Ω, und das zweifache Integral auf alle Elemente der Oberfläche S. Die Gleichungen (3) und (4) drücken offenbar das Prinzip der Erhaltung der Energie aus, angewandt auf den besondern Fall, der uns hier beschäftigt; man kann also ganz allgemein sagen, dass die auf die Volumeneinheit bezogene Dissipationsfunktion einer Flüssigkeit durch den folgenden Ausdruck gegeben ist:

$$\chi = (p_{xx} - p)\,e + (p_{yy} - p)\,f + (p_{zz} - p)\,g + p_{yz}\,a + p_{zx}\,b + p_{xy}c. \quad (5)$$

Die Benennung: Dissipationsfunktion ist zum erstenmal 1873 von Lord Rayleigh bei Gelegenheit einer wichtigen Arbeit, die sich auf die verallgemeinerte Theorie der Dynamik bezieht[1]), angewandt worden. Der Begriff der Dissipationsfunktion einer Flüssigkeit ist jedoch, ebenso wie der Satz, der durch Gleichung (4) ausgedrückt wird, auf Sir G. G. Stokes zurückzuführen, der ihn in einer am 9. Dezember 1850 der Philosophical Society zu Cambridge vorgelegten Abhandlung aufgestellt hat[2]).

[1]) Proceedings of the London Mathematical Society **4**, 357 (1873). — Scientific Papers **1**, 170 (1899). Übrigens wird vielfach der Ausdruck $-\frac{1}{2}\chi$ als Dissipationsfunktion bezeichnet.

[2]) Transactions of the Cambridge Philosophical Society **9**. — Mathematical and Physical Papers **3**, 1 (1901); siehe besonders S. 67. Man hat zuweilen fälschlich die Aufstellung des Theorems Helmholtz zugeschrieben (Verhandl. des naturw.-mediz. Vereins Heidelberg 5 (1869); Wissenschaftl. Abhandl. **1**, 223. 1882).

Wenn man in Übereinstimmung mit der Theorie der Viskosität von Poisson und von Stokes, in Gleichung (5) setzt:

$$p_{xx} - p = -2\mu e - \lambda\omega; \qquad p_{yz} = -\mu a; \tag{6a}$$

$$p_{yy} - p = -2\mu f - \lambda\omega; \qquad p_{zx} = -\mu b; \tag{6b}$$

$$p_{zz} - p = -2\mu g - \lambda\omega; \qquad p_{xy} = -\mu c, \tag{6c}$$

wobei λ und μ zwei Konstanten darstellen, so gelangt man zu dem Ausdruck:

$$\chi = -2\mu\left(e^2 + f^2 + g^2 + \frac{a^2 + b^2 + c^2}{2}\right) - \lambda\omega^2, \tag{7}$$

der ebenfalls von Stokes 1850 gegeben wurde.

§ 2. In einigen Arbeiten, die im Februar und März 1901, sowie Januar 1902 der Akademie eingereicht wurden, haben wir[1]) es unternommen, die Theorie der Viskosität von Poisson und von Stokes zu verallgemeinern. Der fundamentale Begriff, der unsern Untersuchungen zu Grunde liegt, stammt von Poisson und ist von Maxwell angenommen und entwickelt worden; es ist die Hypothese von der Relaxation. Wir setzen voraus, dass diese verborgene Erscheinung sich unaufhörlich im Innern aller flüssigen Körper vollzieht. Die Geschwindigkeit, mit welcher sie vor sich geht, ändert sich erheblich mit den Umständen. Sie kann äusserst gross sein, ohne jemals unendlich zu werden; sie kann sich aber auch kaum von Null unterscheiden.

Wir bezeichnen mit k und h die zwei Moduln der Kompressibilität, mit n den Modul der Starrheit (Rigidität), mit T die charakteristische Relaxationszeit für die in Frage stehende Flüssigkeit. Wir nennen p^0, p^0_{xx}, p^0_{yy}, p^0_{zz}, p^0_{yz}, p^0_{zx}, p^0_{xy} die Werte der Drucke, welche im Punkte x, y, z dem Anfangsmoment $t = 0$ entsprechen. Wir setzen ferner:

$$n\,T = \mu; \tag{1}$$

$$(k - h - \tfrac{2}{3}n)\,T = \lambda; \tag{2}$$

$$\varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{t/T}\,e = E; \qquad \varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{t/T}\,a = A; \tag{3a}$$

$$\varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{t/T}\,f = F; \qquad \varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{t/T}\,b = B; \tag{3b}$$

$$\varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{t/T}\,g = G; \qquad \varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\,\varepsilon^{t/T}\,c = C; \tag{3c}$$

$$E + F + G = \Theta. \tag{4}$$

---

[1]) Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie 1901, 95 und 161; 1902, 19. — Diese Zeitschr. **38**, 690 (1901); **39**, 355 (1901); **40**, 581 (1902).

Nach unserer Theorie müssen die Gleichungen (6) des § 1 durch die folgenden ersetzt werden:

$$p_{xx} - p = (p^0_{xx} - p^0)\,\varepsilon^{-t/T} - 2\mu E - \lambda\Theta \qquad (5a)$$

$$p_{yy} - p = (p^0_{yy} - p^0)\,\varepsilon^{-t/T} - 2\mu F - \lambda\Theta \qquad (5b)$$

$$p_{zz} - p = (p^0_{zz} - p^0)\,\varepsilon^{-t/T} - 2\mu G - \lambda\Theta \qquad (5c)$$

$$p_{yz} = p^0_{yz}\,\varepsilon^{-t/T} - \mu A \qquad (6a)$$

$$p_{zx} = p^0_{zx}\,\varepsilon^{-t/T} - \mu B \qquad (6b)$$

$$p_{xy} = p^0_{xy}\,\varepsilon^{-t/T} - \mu C. \qquad (6c)$$

Nach diesen Gleichungen geht der Ausdruck (5) § 1 von χ in den folgenden über:

$$\chi = \varepsilon^{-t/T} \{(p^0_{xx} - p^0_{\cdot})\, e + (p^0_{yy} - p^0)\, f + (p^0_{zz} - p^0)\, g + p^0_{yz}\, a + p^0_{zx} b + p^0_{xy} c\}$$
$$- \{2\mu(eE + fF + gG) + \mu(aA + bB + cC) + \lambda\omega\Theta\}; \qquad (7)$$

das ist der Wert, den man der Dissipationsfunktion einer zähen Flüssigkeit nach unsrer Theorie zuerteilen muss.

In der Gleichung (7) setzen wir $t = 0$. In diesem Fall verschwinden die Ausdrücke E, F, G, A, B, C, Θ, und wir finden die Form der Dissipationsfunktion wieder, die durch die allgemeine Gleichung (5) von § 1 gegeben wird.

§ 3. Die in solcher Weise definierte Dissipationsfunktion besitzt eine bemerkenswerte Eigenschaft, wie wir jetzt zeigen wollen. Stellen wir uns eine inkompressible und sehr zähe Flüssigkeit vor. Wir nehmen an, dass die Deformationen, denen man diese Flüssigkeit unterwirft, sehr langsam sind, so dass man in jedem Augenblick ihre kinetische Energie vernachlässigen kann. Anderseits setzen wir $= 0$ die äussern Kräfte, welche in (x, y, z) eine Beschleunigung hervorrufen, deren Komponenten X, Y, Z sind. Unter diesen Bedingungen gibt uns Gleichung (4) von § 1:

$$\iint dS\,(uP_x + vP_y + wP_z -) + \iiint d\Omega\,\chi = 0. \qquad (1)$$

Hier ist χ eine Grösse, deren Form im allgemeinen Fall durch die Gleichung (5) von § 1 bestimmt wird; nimmt man die in unsern frühern Arbeiten vorgeschlagene Theorie an, so erhält sie die Gestalt (7) von § 2. Wir differenzieren Gleichung (1) nach der Zeit; wenn wir durch l, m, n die Kosinus der Winkel bezeichnen, welche die Normale auf

dem Element dS (in das Innere des Volumens Ω gerichtet) mit den Koordinatenachsen bildet, so haben wir:

$$\frac{d}{dt}\iint dS\,(uP_x + vP_y + wP_z) + \iiint d\Omega\,\frac{d\chi}{dt} - \iint dS\,(lu + mv + nw)\chi = 0. \tag{2}$$

Wir berechnen nun den Wert von $\frac{d\chi}{dt}$, indem wir den Ausdruck (7), § 2 der Funktion χ annehmen. Indem wir die Ausdrücke vernachlässigen, welche $\frac{de}{dt}$, $\frac{df}{dt}$, $\frac{dg}{dt}$, $\frac{da}{dt}$, $\frac{db}{dt}$, $\frac{dc}{dt}$ enthalten, finden wir:

$$\frac{d\chi}{dt} = -\frac{\chi}{T} - \frac{2\mu}{T}\left(e^2 + f^2 + g^2 + \frac{a^2 + b^2 + c^2}{2}\right). \tag{3}$$

Gehen wir zurück auf die Gleichung (7), § 1, so zeigt sich, dass der zweite Ausdruck des zweiten Gliedes (wenn man vom konstanten Faktor $\frac{1}{T}$ absieht) den nach der Theorie von Poisson und von Stokes berechneten Wert der Dissipationsfunktion für eine zähe inkompressible Flüssigkeit darstellt. Man kann also den folgenden Satz aufstellen: Es seien χ und ςT die Werte der dissipativen Funktion einer zähen inkompressiblen Flüssigkeit, berechnet bezw. nach der Theorie, die wir angegeben haben, und nach derjenigen von Poisson und Stokes. Wenn die Deformation, welche man der Flüssigkeit auferlegt, langsam erfolgt, und die äussern Kräfte nicht in Betracht kommen, so hat man:

$$\frac{d\chi}{dt} + \frac{\chi}{T} - \varsigma = 0. \tag{4}$$

Verbunden mit Gleichung (1) liefert Gleichung (4) folgendes:

$$\iiint d\Omega\,\frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{T}\iint dS\,(uP_x + vP_y + wP_z) + \iiint d\Omega\,\varsigma; \tag{5}$$

Gleichung (2) nimmt danach die Form an:

$$\frac{d}{dt}\iint dS\,(uP_x + vP_y + wP_z) + \frac{1}{T}\iint dS\,(uP_x + vP_y + wP_z) + \iiint d\Omega\,\varsigma - \iint dS\,(lu + mv + nw)\chi = 0. \tag{6}$$

Die Gleichungen (4) und (6) drücken das Theorem aus, das wir aufzustellen beabsichtigten.

§ 4. Zum Schlusse sei uns gestattet, die Aufmerksamkeit des Lesers auf die interessante Form, welche man einem bekannten Theorem der Elastizitätstheorie geben kann, zu lenken. Lamé, welcher das-

selbe in seinen Leçons[1]) anführt, schreibt seine Entdeckung Clapeyron zu. Es seien ξ, η, ζ die Komponenten der elastischen Verschiebung in einem Punkte x, y, z. Wir setzen:

$$\varepsilon = \frac{\partial \xi}{\partial x}; \qquad \alpha = \frac{\partial \zeta}{\partial y} + \frac{\partial \eta}{\partial z}; \qquad (1\text{a})$$

$$\varphi = \frac{\partial \eta}{\partial y}; \qquad \beta = \frac{\partial \xi}{\partial z} + \frac{\partial \zeta}{\partial x}; \qquad (1\text{b})$$

$$\psi = \frac{\partial \zeta}{\partial z}; \qquad \gamma = \frac{\partial \eta}{\partial x} + \frac{\partial \xi}{\partial y}. \qquad (1\text{c})$$

Sieht man von der Wirkung der äussern Kräfte ab, die durch die Ausdrücke X, Y, Z charakterisiert sind, so erlauben die aus dem Gleichgewicht der Volumenelemente sich ergebenden Gleichungen, die Richtigkeit des in folgender Gleichung enthaltenen Satzes zu zeigen:

$$\iint dS(\xi P_x + \eta P_y + \zeta P_z)$$
$$+ \iiint d\Omega (p_{xx}\varepsilon + p_{yy}\varphi + p_{zz}\psi + p_{yz}\alpha + p_{zx}\beta + p_{xy}\gamma) = 0. \qquad (2)$$

Setzen wir für p_{xx} etc. die einem isotropen Medium entsprechenden Werte ein, so nimmt (2) die Gestalt an:

$$\iint dS(\xi P_x + \eta P_y + \zeta P_z)$$
$$- \iiint d\Omega \left\{ 2n\left(\varepsilon^2 + \varphi^2 + \psi^2 + \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{2}\right) + (k - \tfrac{2}{3}n)\Delta^2 \right\} = 0. \qquad (3)$$

Hier bedeuten k und n die Moduln der Kompressibilität und der Rigidität des Mediums, und Δ die Summe $\varepsilon + \varphi + \psi$. Es sind dies die Gleichungen, welche das Theorem von Clapeyron bilden. Man sieht, dass dieser Satz den hydrodynamischen Theoremen, mit denen wir uns in dieser Notiz beschäftigt haben, völlig analog ist.

[1]) Leçons sur la Théorie mathématique de l'Élasticité des Corps Solides. Paris 1866, p. 80. Siehe Todhunter und Pearson, A History of the Theory of Elasticity and of the Strength of Materials, Cambridge 1886—1893, I., 578.

Über
die Deformation einer plastisch-viskösen Scheibe.

Von

Ladislaus Natanson[1]).

Stellen wir uns eine cylindrische Scheibe vor, d. h. einen kreisförmigen geraden Cylinder, dessen Höhe klein sei im Verhältnis zu den Dimensionen seines Querschnittes. Wir nehmen an, die Substanz der Scheibe gehöre zur Klasse der plastisch-viskösen Körper; der Sinn, den wir mit dieser Bezeichnung verbinden, wird im folgenden definiert werden. Um die Platte der Deformation zu unterwerfen, komprimiert man dieselbe zwischen zwei festen horizontalen Wänden. Die Stellung der untern Wand ist unveränderlich fixiert. Die obere Wand dagegen ist beweglich und erlaubt, auf die obere Fläche der Scheibe einen gleichmässigen Druck auszuüben, entweder mittels eines Gewichtes oder einer andern (konstanten oder variablen) Kraft. Die einzige Kraft, welche auf die Seitenfläche des Cylinders wirken möge, sei der atmosphärische Druck. Wir lassen die Substanz der Scheibe die Eigenschaft besitzen, den festen Wänden, die ihre Zusammendrückung bewirken, zu adhärieren; folgerichtig betrachten wir ein Hingleiten der Molekeln des Stoffes an diesen Wänden als unmöglich. Unter den besagten Bedingungen dehnt sich der Cylinder in lateralem Sinn aus: die Radien der Querschnitte nehmen zu (mit Ausnahme der Radien der zwei Grundflächen); die Höhe der Scheibe wird geringer, die obere feste Wand senkt sich tiefer. In der vorliegenden Arbeit sollen die Gesetze erörtert werden, welche diese Art von Deformation beherrschen.

Schon im Jahre 1877 unternahm es Herr A. v. Obermayer[2]), dasselbe Problem auf experimentellem Wege zu untersuchen. Die Beobachtungen dieses Forschers bezogen sich auf Pechscheiben, und er unterwarf die Resultate seiner Versuche der Rechnung unter der Annahme,

---

[1]) Nach dem „Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie", Oktober 1902, übersetzt von A. Mittasch.

[2]) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, II. Abtg., 75, 665 (1877).

dass diese Substanz den Gesetzen folge, die man gewöhnlich als für zähe Flüssigkeiten gültig erachtet. Indem er in unserm Falle eine von Stefan[1]) für ein analoges (aber nicht identisches) Problem entwickelte Formel anwendete, fand Herr A. v. Obermayer für den Reibungskoeffizienten des untersuchten Körpers Werte, die er für genügend untereinander übereinstimmend und für genügend nahe den Zahlen hielt, zu welchen man mit Hilfe anderer Methoden gelangt.

§ 1. Wir untersuchen das oben definierte Problem, indem wir zunächst gewisse vereinfachende Hypothesen einführen, von denen wir uns in der Folge freizumachen trachten werden. Die erste besteht in der Annahme, dass die Substanz der Scheibe einer gewöhnlichen zähen Flüssigkeit vergleichbar, jedoch mit einem sehr beträchtlichen Koeffizient der innern Reibung begabt sei; und im besondern, dass sie den wohlbekannten, von Navier, Poisson, Stokes und auch andern aufgestellten Gesetzen gehorche. Wir bezeichnen mit ϱ die Dichte des Körpers, mit p den mittlern Druck, mit u, v, w die Komponenten der Geschwindigkeit im Punkte x, y, z und im Augenblick t. Ferner seien X, Y, Z die Komponenten der Beschleunigung, welche im betrachteten Punkte und Augenblick die gegebenen äussern Kräfte hervorbringen. Endlich seien λ und μ die zwei Reibungskoeffizienten der Substanz. Mit diesen Bezeichnungen haben wir drei Gleichungen, deren erste die folgende ist:

$$\varrho\left(\frac{du}{dt}-X\right)+\frac{\partial p}{\partial x}-\mu\nabla^2 u-(\lambda+\mu)\frac{\partial\omega}{\partial x}=0. \qquad (1a)$$

Hier ist gesetzt worden:

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}=\omega. \qquad (2)$$

Wir führen nun die folgenden weitern Hypothesen ein. Indem wir das Gewicht der Substanz der Scheibe vernachlässigen, setzen wir:

$$X=0; \qquad Y=0; \qquad Z=0. \qquad (3)$$

Es ist *a priori* klar, dass die Deformation der Scheibe sich infolge der sehr beträchtlichen innern Reibung nur mit einer äusserst geringen Geschwindigkeit vollziehen kann; wir können daher alle Glieder von der Form $\varrho\,\frac{du}{dt}$ etc. vernachlässigen. Wenn es anderseits erlaubt ist, die Substanz der Scheibe als einen Körper aufzufassen, der, obgleich

[1]) Sitzungsberichte der kais. Akademie der Wissensch. in Wien, mathem.-naturw. Klasse, II. Abtg., **69**, 713 (1874).

zäh, nichtsdestoweniger eine **Flüssigkeit** ist, so wird man berechtigt sein, die Kompressibilität dieser Substanz zu vernachlässigen, und zu setzen:

$$\omega = 0. \tag{4}$$

Die Gleichungen (1) vereinfachen sich gemäss diesen Hypothesen und erhalten die Gestalt:

$$\frac{\partial p}{\partial x} - \mu \nabla^2 u = 0. \tag{5a}$$

Es ist klar, dass in der Scheibe während der ganzen Dauer der Deformation eine feste vertikale Symmetrieachse besteht; wir treffen die Übereinkunft, diese Achse als z-Achse zu nehmen; betreffs der Achsen x und y verfügen wir in der Ebene der untern Basis in beliebiger Weise. Eine letzte Hypothese, die wir (wenigstens provisorisch) annehmen, ist, dass die Variablen x, y, z in die Ausdrücke der Komponenten u, v, w in besonderer, im folgenden zu präzisierender Weise eintreten. Wir stellen durch l die Dicke, d. h. die vertikale Höhe der Scheibe dar, und durch J eine Grösse, die unabhängig von x, y, z ist, indessen eine Funktion der Variablen t sein kann. Wir setzen, wie es **Stefan** und Hr. v. **Obermayer** getan haben:

$$u = Jxz(l - z) \tag{6a}$$

$$v = Jyz(l - z). \tag{6b}$$

Die Ausdrücke für u und v genügen den Bedingungen, die offenbar zu erfüllen sind, dass u und v zu Null werden, wenn x oder $y = 0$, und dass sie ebenso für $z = 0$, und für $z = l$ verschwinden, welches auch die Werte von x und y seien. Aus den Gleichungen (6) ergibt sich mit Hilfe von Gleichung (4) unmittelbar der Wert des Differentialquotienten $\partial w / \partial z$. Setzen wir für die ganze untere Basis $w = 0$, so haben wir:

$$w = -Jz^2 (l - {}^2\!/_3 z) \tag{6c}$$

für alle Werte, welche z zwischen $z = 0$ und $z = l$ annimmt. Der Wert des Koeffizienten J lässt sich unter Berücksichtigung der Tatsache bestimmen, dass, für $z = l$, die Komponente w notwendig gleich wird dl/dt; folglich ist:

$$J = -\frac{3}{l^3} \frac{dl}{dt}. \tag{7}$$

Die Werte (6) der Komponenten der Geschwindigkeit, verbunden mit Gleichung (7) genügen den **kinematischen** Bedingungen des Problems. Weiter unten erörtern wir die Frage, welche die **dynamischen** Bedingungen des Problems sind, und auf welche Weise sie erfüllt werden können.

Die Gleichungen (5) verbunden mit den Gleichungen (6) erlauben zu schreiben:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = -2\mu J x \qquad (8a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = -2\mu J y \qquad (8b)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = -2\mu J (l - 2z) \qquad (8c)$$

Hieraus folgt, dass

1. in jeder horizontalen Ebene, wo $z =$ Konst., die Beziehung gilt:

$$dp = -2\mu J r dr, \qquad (9)$$

wo r den Abstand eines Punktes (z, r) von der z-Achse bedeutet; folglich:

$$p(z, r) - p(z, 0) = -\mu J r^2. \qquad (10)$$

2. Dass in der ganzen Länge einer jeden Vertikalen man die Gleichung hat:

$$dp = -2\mu J (l - 2z)\, dz, \qquad (11)$$

die für zwei Punkte $z = z_1$, $z = z_2$ derselben Vertikalen gibt:

$$p(z_1, r) - p(z_2, r) = 2\mu J (z_1 - z_2)(z_1 + z_2 - l). \qquad (12)$$

Wir betrachten jetzt die Mittelebene $z = {}^1/_2 l$; der äussere Radius des durch diese Ebene gelegten Schnittes übertrifft an Länge die Radien der andern Querschnitte der Scheibe. Wir setzen infolgedessen:

$$R = \max.\ R(z) = R({}^1/_2 l). \qquad (13)$$

Gemäss der Gleichung (10) haben wir für diese Ebene:

$$p({}^1/_2 l, R) - p({}^1/_2 l, 0) = -\mu J R^2. \qquad (14)$$

Anderseits setzen wir:

$$r = 0; \qquad z_1 = l; \qquad z_2 = {}^1/_2 l \qquad (15)$$

in der Gleichung (12); sie erhält dann die Gestalt:

$$p(l, 0) - p({}^1/_2 l, 0) = {}^1/_2 \mu J l^2, \qquad (16)$$

woraus sich durch Vergleich mit (14) ergibt:

$$p(l, 0) - p({}^1/_2 l, R) = \mu J ({}^1/_2 l^2 + R^2). \qquad (17)$$

Nach diesen Feststellungen suchen wir die Komponenten der Drucke in einem Punkte x, y, z zu ermitteln, die wir (wie es gewöhnlich geschieht) mit p_{xx}, p_{yy}, p_{zz}, p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} bezeichnen.

Es seien:

$$e = \frac{\partial u}{\partial x}; \qquad a = \frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} \qquad (18a)$$

$$f = \frac{\partial v}{\partial y}; \qquad b = \frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \tag{18b}$$

$$g = \frac{\partial w}{\partial z}; \qquad c = \frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y}. \tag{18c}$$

Gemäss der Theorie von Poisson und Stokes haben wir (siehe Gleichung (4):

$$p_{xx} - p = -2\mu e; \qquad p_{yz} = -\mu a; \tag{19a}$$

$$p_{yy} - p = -2\mu f; \qquad p_{zx} = -\mu b; \tag{19b}$$

$$p_{zz} - p = -2\mu g; \qquad p_{xy} = -\mu c; \tag{19c}$$

Die Komponenten e, f, g, a, b, c, welche in diese Ausdrücke eintreten, berechnen sich leicht mittels der Gleichungen (6):

$$e = Jz(l - z); \qquad a = Jy(l - 2z): \tag{20a}$$

$$f = Jz(l - z); \qquad b = Jx(l - 2z); \tag{20b}$$

$$g = -2Jz(l - z); \qquad c = 0; \tag{20c}$$

folglich kann man die Grössen $(p_{xx} - p)$, $(p_{yy} - p)$, $(p_{zz} - p)$, p_{yz}, p_{zx}, p_{xy} als bekannt betrachten. Man findet unter anderm:

$$p_{xx} = p_{yy} \quad \text{und} \quad p_{xy} = 0. \tag{21}$$

Wir betrachten nun auf der Seitenfläche der Scheibe ein Element, in der Höhe $z = {}^1\!/_2 l$ gelegen; dieses Element steht senkrecht auf dem Radius R, der zu ihm hinführt. Es sei P der auf die Flächeneinheit bezogene atmosphärische Druck; da die Deformation der Scheibe sehr langsam erfolgt, so darf man voraussetzen, dass dieser Druck in der Richtung der Normalen auf den Elementen, die ihn erfahren, ausgeübt wird. Wir schreiben jetzt die Bedingungen nieder, welche für die Drucke an der Oberfläche der Scheibe gelten. Mit Berücksichtigung der Gleichung (21) sieht man leicht, dass für Elemente, die in der Höhe $z = {}^1\!/_2 l$ gelegen sind, die fragliche Bedingung sich folgendermassen darstellt:

$$P = p_{xx}({}^1\!/_2 l, R) = p_{yy}({}^1\!/_2 l, R) = p_{rr}({}^1\!/_2 l, R). \tag{22}$$

Hieraus ergibt sich mit Hilfe der Gleichungen (19) und (20):

$$P = p({}^1\!/_2 l, R) - {}^1\!/_2 \mu J l^2. \tag{23}$$

Wir wollen nun untersuchen, welche Form dieselbe Bedingung an der obern Endfläche der Scheibe annimmt. Es sei Π der mittlere Druck (auf die Flächeneinheit), den die bewegliche, zum Zusammendrücken der Substanz der Scheibe dienende Fläche auf diese Ebene ausübt. Wir bezeichnen mit R_l den Radius der obern Grundfläche; mit φ den Winkel, welcher zusammen mit z und r das gewöhnliche,

cylindrische Koordinatensystem bildet. Mit diesen Bezeichnungen ergibt sich die für die obere Grundfläche geltende Bedingung:

$$\pi R_l^2 (\Pi + P) = \left(\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R(z)} dr \,.\, r \,.\, p_{zz} \right)_{z=l} . \tag{24}$$

Aber man hat infolge der Gleichungen (19) und (10):

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R(z)} dr \,.\, r \,.\, p_{zz} = \pi R^2(z) \{ p(z, 0) - 2\mu g - {}^1\!/_2 \mu J R^2(z) \}. \tag{25}$$

Gleichung (24) erhält also, mit Bezug auf Gleichungen (20), die Gestalt:

$$\Pi + P = p(l, 0) - {}^1\!/_2 \mu J R_l^2. \tag{26}$$

Ziehen wir Gleichung (23) von der Gleichung (26) ab, so erhalten wir:

$$\Pi = p(l, 0) - p({}^1\!/_2 l, R) + {}^1\!/_2 \mu J (l^2 - R_l^2), \tag{27}$$

woraus, durch Vergleich mit (17) folgt:

$$\Pi = \mu J (l^2 + R^2 - {}^1\!/_2 R_l^2). \tag{28}$$

Wenn man hier die Grösse l^2 im Vergleich mit R^2 vernachlässigt, und wenn man der variablen Grösse R^2 die Konstante R_l^2 substituiert, so gelangt man mit Berücksichtigung von Gleichung (7) zur Gleichung von Stefan:

$$\Pi = - {}^3\!/_2 \frac{\mu R_l^2}{l^3} \cdot \frac{dl}{dt}, \tag{29}$$

die von Herrn v. Obermayer als Lösung des uns beschäftigenden Problems angenommen worden ist.

Um eine weitere Annäherung zu erlangen, muss man eine Beziehung zwischen den Variablen l und R aufstellen. Entgegen unserm sonstigen Brauch, wollen wir für einen Augenblick mit x, y, z die Koordinaten eines bestimmten Flüssigkeitsteilchens bezeichnen; man hat, gemäss (6) und (7):

$$\frac{dx}{dl} = - \frac{3xz(l - z)}{l^3}, \tag{30a}$$

$$\frac{dy}{dl} = - \frac{3yz(l - z)}{l^3}, \tag{30b}$$

$$\frac{dz}{dl} = + \frac{3z^2(l - {}^2\!/_3 z)}{l^3}. \tag{30c}$$

Wir integrieren (30c), indem wir darin $z = ls$ setzen; es ergibt sich:

$$\frac{l_0}{l} = \frac{(2s_0 - 1)^2 s(s - 1)}{(2s - 1)^2 s_0(s_0 - 1)}, \tag{31}$$

wo l_0 und s_0 die Anfangswerte von l und s bedeuten. Zufolge der

der Gleichung (31) lassen sich die Gleichungen (30a) und (30b) leicht integrieren; man findet:

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^2 = \left(\frac{2s_0-1}{2s-1}\right)^3 \qquad \left(\frac{y}{y_0}\right)^2 = \left(\frac{2s_0-1}{2s-1}\right)^3; \tag{32}$$

in diesen Gleichungen ist s eine Funktion von l, die nach Gleichung (31) als bekannt betrachtet werden kann. Die Gleichungen (31) und (32) gestatten, die Form zu bestimmen, welche nach unsern Hypothesen die Seitenfläche der deformierten Scheibe annimmt. Jedoch es ist für unsern Gegenstand von geringer Bedeutung, die Analyse so weit zu führen. Es genügt uns, festzustellen, dass, wenn man in Gleichung (31) $s_0 = {}^1/_2$ setzt, man ebenfalls für die ganze spätere Zeit $s = {}^1/_2$ findet. Die Molekeln, welche im Anfangsmoment $t = 0$ sich in dem mittlern Querschnitt $z = {}^1/_2 l$ befinden, bleiben also während der Deformation der Scheibe in diesem Querschnitte und sinken mit ihm zusammen. Gehen wir auf Gleichung (32) zurück, die, zufolge Gleichung (31), in die Form gebracht werden kann:

$$\left(\frac{x}{x_0}\right)^4 = \left(\frac{y}{y_0}\right)^4 = \left(\frac{l_0 s_0 (s_0-1)}{l s (s-1)}\right)^3. \tag{33}$$

Wir setzen in den Gleichungen (23) $s = s_0 = {}^1/_2$ und finden so:

$$\left(\frac{R}{R_0}\right)^2 = \left(\frac{l_0}{l}\right)^{3/2}, \tag{34}$$

R bezeichnet, wie früher, den Radius des mittlern Querschnittes.

Gehen wir jetzt auf Gleichung (28) zurück und nehmen zur Vereinfachung an, dass die Anfangsform der Seitenfläche der Scheibe die eines geraden Cylinders gewesen sei. Wir haben dann, wenn wir Gleichung (34) in Betracht ziehen:

$$\Pi = -\frac{3\mu}{l^3}\left\{l^2 + R_0^2\left(\left(\frac{l_0}{l}\right)^{\frac{3}{2}} - \frac{1}{2}\right)\right\}\frac{dl}{dt}. \tag{35}$$

Die Gleichung ist eine Verallgemeinerung von (29). Beide Gleichungen lassen sich unmittelbar integrieren, wenn Π als Funktion der Zeit gegeben ist, oder wenn es einen konstanten Wert hat.

§ 2. Das Problem, welches uns im vorigen Paragraphen beschäftigt hat, kann auch durch Anwendung einer andern Methode gelöst werden. Gemäss einem bekannten Theorem kommt einer Flüssigkeit, die den Bewegungsgleichungen (1) § 1 unterworfen ist, eine Dissipationsfunktion zu, welche die folgende Eigenschaft besitzt. $\mathfrak{T}$ und $\mathfrak{F}$

seien die kinetische und die freie Energie einer bestimmten Flüssigkeitsmenge. Wir bezeichnen mit dW die elementare Arbeit der äussern Kräfte, denen die Flüssigkeit während der Zeit dt unterliegt, mit $d\Omega$ ein Element des Flüssigkeitvolumens Ω; für die Zeichen λ und μ, e, f, g, a, b, c, behalten wir die Bedeutung bei, die ihnen im vorhergehenden Paragraphen zuerteilt wurde. Das Theorem, auf welches wir eben hindeuteten, gibt uns die Beziehung:

$$d\mathfrak{T} + d\mathfrak{F} = \\ = dW - dt\iiint d\Omega \left\{ 2\mu\left(e^2 + f^2 + g^2 + \frac{a^2+b^2+c^2}{2}\right) + \lambda\omega^2 \right\}, \quad (1)$$

wobei sich die Integration auf alle Elemente des Volumens Ω erstreckt. Um uns an die Annäherung, welche im vorigen Paragraphen angenommen worden ist, zu halten, setzen wir die Substanz der Scheibe als inkompressibel voraus, wir vernachlässigen ihre kinetische Energie und, indem wir dW berechnen, vernachlässigen wir auch die durch den Atmosphärendruck geleistete und ebenso die auf das Gewicht der Substanz der Scheibe zurückzuführende Arbeit. Im zweiten Ausdruck des zweiten Gliedes der Gleichung (1) schreiben wir $dz\,d\varphi\,dr\,r$ statt $d\Omega$ und ersetzen die Komponenten e, f, g, a, b, c durch ihre Werte (20) § 1. Wir haben dann:

$$\omega = 0; \quad d\mathfrak{F} = 0; \quad d\mathfrak{T} = 0; \quad dW = -\pi R_l^2 \Pi\, dl, \quad (2)$$

und Gleichung (1) gibt uns:

$$\Pi R_l^2 = -\frac{36\mu}{l^6}\cdot\frac{dl}{dt}\int_0^l dz R^2(z)\,\{3z^2(l-z)^2 + \tfrac{1}{8}R^2(z)(l-2z)^2\}. \quad (3)$$

Die Gleichung (3) führt unmittelbar zu Gleichung (29) des vorigen Paragraphen, wenn man darin $3z^2(l-z)^2$ vernachlässigt und an Stelle der Funktion $R(z)$ die Konstante R_l setzt. Die Gleichungen (31) und (32) desselben Paragraphen erlauben, die Form der Funktion $R(z)$ zu bestimmen und die Rechnung in einer strengern Weise zu führen, welche wir hier nur angedeutet haben.

§ 3. Wir untersuchen nun, wie sich die vorausgehenden Ergebnisse gestalten, wenn man gewisse, von uns angenommene Hypothesen aufgibt. In dem folgenden leisten wir Verzicht auf die Hypothese, dass die Kompressibilität $= 0$ ist. Anderseits substituieren wir für die Gleichungen (6) von § 1 die folgenden:

$$u = x\sigma(z); \quad v = y\sigma(z); \quad w = w(z). \quad (1)$$

Um den kinematischen Bedingungen zu genügen, von denen oben in § 1 die Rede war, setzen wir:

$$\sigma(0) = 0; \quad \sigma(l) = 0; \quad w(0) = 0; \quad w(l) = \frac{dl}{dt}. \tag{2}$$

Die Gleichungen (1) und (2) drücken offenbar eine neue Hypothese aus, die eine Verallgemeinerung der korrespondierenden Hypothese von § 1 ist. Gemäss den Gleichungen (1) hat man:

$$e = f = \sigma(z); \quad g = \frac{\partial w}{\partial z} = g(z); \quad \omega = 2\sigma(z) + g(z) = \omega(z); \tag{3}$$

$$a = y\frac{d\sigma(z)}{dz}; \quad b = x\frac{d\sigma(z)}{dz}; \quad c = 0. \tag{4}$$

Wenn man mit Poisson und Stokes schreibt;

$$p_{xx} - p = -2\mu e - \lambda\omega; \quad p_{yz} = -\mu a; \tag{5a}$$

$$p_{yy} - p = -2\mu f - \lambda\omega; \quad p_{zx} = -\mu b; \tag{5b}$$

$$p_{zz} - p = -2\mu g - \lambda\omega; \quad p_{xy} = -\mu c; \tag{5c}$$

und wenn man in den allgemeinen Gleichungen:

$$\varrho\left(\frac{du}{dt} - X\right) + \frac{\partial p_{xx}}{\partial x} + \frac{\partial p_{yx}}{\partial y} + \frac{\partial p_{zx}}{\partial z} = 0, \tag{6a}$$

wie vorher die Glieder vernachlässigt, welche sich auf die Trägheit der Substanz oder die Wirkung von Kräften, wie die Schwere, beziehen, so erhält man die folgenden Gleichungen:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = 2\mu\frac{\partial e}{\partial x} + \lambda\frac{\partial\omega}{\partial x} + \mu\frac{\partial c}{\partial y} + \mu\frac{\partial b}{\partial z}, \tag{7a}$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \mu\frac{\partial c}{\partial x} + 2\mu\frac{\partial f}{\partial y} + \lambda\frac{\partial\omega}{\partial y} + \mu\frac{\partial a}{\partial z}, \tag{7b}$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = \mu\frac{\partial b}{\partial x} + \mu\frac{\partial a}{\partial y} + 2\mu\frac{\partial g}{\partial z} + \lambda\frac{\partial\omega}{\partial z}. \tag{7c}$$

Die Gleichungen (3) und (4) erlauben eine Vereinfachung dieser Gleichungen. Man findet:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \mu x\frac{d^2\sigma(z)}{dz^2}, \tag{8a}$$

$$\frac{\partial p}{\partial y} = \mu y\frac{d^2\sigma(z)}{dz^2}, \tag{8b}$$

$$\frac{\partial p}{\partial z} = 2(\lambda + \mu)\frac{d\sigma(z)}{dz} + (\lambda + 2\mu)\frac{dg}{dz}. \tag{8c}$$

Hieraus geht hervor:

1. dass für irgend eine horizontale Ebene gilt:

$$dp = \mu\psi(z) r dr, \qquad (9)$$

wo $\psi(z)$ den Differentialquotient $d^2\sigma(z)/dz^2$ bedeutet; man hat infolgedessen:

$$p(z,r) - p(z,0) = \tfrac{1}{2}\mu\psi(z).r^2, \qquad (10)$$

und im besondern:

$$p(\tfrac{1}{2}l, R) - p(\tfrac{1}{2}l, 0) = \tfrac{1}{2}\mu\psi(\tfrac{1}{2}l).R^2. \qquad (11)$$

2. wenn z_1 und z_2 die Werte von z in zwei Punkten einer und derselben Vertikalen bedeuten, so hat man, nach (8c):

$$p(z_1, r) - p(z_2, r)$$
$$= 2(\lambda+\mu)\{\sigma(z_1) - \sigma(z_2)\} + (\lambda + 2\mu)\{g(z_1) - g(z_2)\}. \qquad (12)$$

Wir setzen in dieser Gleichung $r = 0$; $z_1 = l$; $z_2 = \frac{1}{2}l$; dann gilt, mit Rücksicht auf Gleichungen (2):

$$p(l,0) - p(\tfrac{1}{2}l, 0) = -2(\lambda+\mu)\sigma(\tfrac{1}{2}l) + (\lambda+2\mu)\{g(l) - g(\tfrac{1}{2}l)\}. \qquad (13)$$

Verglichen mit der Gleichung (11) erlaubt Gleichung (13) zu schreiben:

$$p(l,0) - p(\tfrac{1}{2}l, R)$$
$$= -2(\lambda+\mu)\sigma(\tfrac{1}{2}l) + (\lambda+2\mu)\{g(l) - g(\tfrac{1}{2}l)\} - \tfrac{1}{2}\mu\psi(\tfrac{1}{2}l)R^2. \qquad (14)$$

Wir betrachten, wie vorher, ein Element der Seitenfläche der Scheibe, gelegen in der Höhe $z = \frac{1}{2}l$; die Gleichungen (22) von § 1 sind da noch anwendbar, und wir haben, wenn wir Gleichungen (5) dieses Paragraphen berücksichtigen:

$$P = p(\tfrac{1}{2}l, R) - 2\mu e(\tfrac{1}{2}l, R) - \lambda\omega(\tfrac{1}{2}l, R), \qquad (15)$$

woraus mit Hilfe der Gleichungen (3) dieses Paragraphen folgt:

$$P = p(\tfrac{1}{2}l, R) - 2(\lambda+\mu)\sigma(\tfrac{1}{2}l) - \lambda g(\tfrac{1}{2}l). \qquad (16)$$

Wir betrachten nun die Ebene der obern Grundfläche der Scheibe. Für diese Ebene ist die Gleichung (24) von § 1 erfüllt. Geht man von den Gleichungen (5) und (10) des gegenwärtigen Paragraphen aus, so ergibt sich, wie man leicht einsieht:

$$\int_0^{2\pi} d\psi \int_0^{R(z)} dr.r.p_{zz}$$
$$= \pi R^2(z)\{p(z,0) - 2\mu g(z) - \lambda\omega(z) + \tfrac{1}{4}\mu\psi(z)R^2(z)\}. \qquad (17)$$

Dieser Wert des ersten Gliedes, in die Gleichung (24) von § 1 eingetragen, formt dieselbe zu einer Gleichung um, welche nach den vorhergehenden Gleichungen (2) und (3) geschrieben werden kann:

$$\Pi + P = p(l,0) - (\lambda+2\mu)g(l) + \tfrac{1}{4}\mu\psi(l)R_l^2. \qquad (18)$$

Verbunden mit Gleichung (16) gibt Gleichung (18):

$$\Pi = p(l,0) - p(\tfrac{1}{2}l, R)$$
$$+ 2(\lambda+\mu)\sigma(\tfrac{1}{2}l) - (\lambda+2\mu)g(l) + \lambda g(\tfrac{1}{2}l) + \tfrac{1}{4}\mu\psi(l)R_l^2, \qquad (19)$$

woraus gemäss Gleichung (14) folgt:

$$\Pi = -2\mu g(\tfrac{1}{2}l) - \tfrac{1}{2}\mu\{\psi(\tfrac{1}{2}l)R^2 - \tfrac{1}{2}\psi(l)R_l^2\}. \tag{20}$$

Diese Gleichung ist eine verallgemeinerte Form der Gleichung (28) von § 1. Tatsächlich wird man, wenn man in Gleichung (20) setzt:

$$g(z) = -2Jz(l-z); \qquad \sigma(z) = Jz(l-z); \qquad \psi(z) = -2J,$$

sofort auf die erwähnte Gleichung zurückgeführt.

Berücksichtigen wir, dass der zweite Koeffizient der Viskosität, im Vorhergehenden λ genannt, ausdrücklich in den Gleichungen [(5) und (7)], die uns von Anfang an Dienste geleistet haben, vorkam, so ist es bemerkenswert, dass das Resultat, welches wir eben erzielt haben, unabhängig von diesem Koeffizienten ist. Die Glieder, welche denselben enthalten, sind im Laufe der Rechnung eliminiert worden. Dieser Umstand verdient in Anbetracht der Unsicherheit, welche bezüglich des Koeffizienten λ besteht, und der Schwierigkeiten, welchen eine experimentelle Bestimmung desselben begegnet, besonders hervorgehoben zu werden[1]).

Es bereitet nicht die geringste Schwierigkeit, das Gewicht der Substanz der Scheibe in der vorausgehenden Rechnung zu berücksichtigen. Zu diesem Zwecke genügt es, die letzte Bewegungsgleichung zu modifizieren, die zur Bestimmung des Wertes von $\partial p / \partial z$ dient. Bezeichnet man mit γ die Beschleunigung der Schwere, so wird man $Z = -\gamma$ in dieser Gleichung einsetzen. Wiederholt man die gegebene Rechnung, so sieht man ein neues Glied $= -{}^1/_2\varrho\gamma l$ im zweiten Gliede von Gleichung (20) auftreten, die sonst keine weitere Modifikation erfährt. Mit ϱ bezeichnet man die Dichte der Substanz, deren Veränderlichkeit mit der Höhe, wie kaum gesagt zu werden braucht, vernachlässigt wird[2]).

§ 4. Ist eine reibende Flüssigkeit, kompressibel oder nicht, die den von **Poisson** und **Stokes** aufgestellten Gesetzen gehorcht, geeignet, die Klasse der **plastischen** Körper zu repräsentieren? Nach unserer Meinung ist es erlaubt, daran zu zweifeln. In diesem Paragraphen beabsichtigen wir daher, eine neue Untersuchung des uns beschäftigenden Problems vorzunehmen, indem wir diesmal von der verallgemei-

---

[1]) Siehe Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie 1901, S. 108. — Diese Zeitschr. 38, 702—703 (1901).

[2]) Wir setzen eine Scheibe voraus, die vermöge der Fluidität ihrer Substanz infolge ihrer eigenen Schwere herabfliesst. In diesem Falle ist $\Pi = 0$. Nehmen wir die einfachen Hypothesen von § 1 an, so können wir schreiben:

$$\frac{1}{l^2} - \frac{1}{l_0^2} = \frac{\varrho\gamma t}{\mu R^2},$$

wo l der Wert ist, der einem beliebigen Augenblick t entspricht.

nerten Theorie der Viskosität ausgehen, die wir in mehreren früheren Arbeiten aufzustellen gesucht haben[1]).

Im folgenden bezeichnen wir mit n den Rigiditätsmodul, mit k und h die zwei Moduln die Kompressibilität, mit T die Dauer der Relaxationszeit; dies sind die charakteristischen Konstanten des Mediums. Durch p^0, $p_{xx}{}^0$, $p_{yy}{}^0$, $p_{zz}{}^0$, $p_{yz}{}^0$, $p_{zx}{}^0$, $p_{xy}{}^0$ stellen wir die Werte dar, welche im Punkte x, y, z dem Anfangsmoment $t=0$ entsprechen. Indem wir im übrigen die in den vorigen Paragraphen benutzten Bezeichnungen beibehalten, können wir die Bewegungsgleichungen hinschreiben, deren erste die folgende ist.

$$\varrho\left(\frac{du}{dt}-X\right)+\frac{\partial p}{\partial x}+\varepsilon^{-t/T}\left\{\frac{\partial(p_{xx}^0-p^0)}{\partial x}+\frac{\partial p_{yx}^0}{\partial y}+\frac{\partial p_{zx}^0}{\partial z}\right\}$$
$$-\varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\left\{n\nabla^2 u+(k-h+\tfrac{1}{3}n)\frac{\partial\omega}{\partial x}\right\}=0. \quad (1a)$$

Wir behandeln die p^0, p_{xx}^0 etc. als unbekannte Grössen; angenommen wird nur, dass sie nicht von den Koordinaten abhängen. Wie vorher vernachlässigen wir die auf der Trägheit der Substanz beruhenden Wirkungen wie auch die Effekte der äussern Kräfte, die durch die Ausdrücke X, Y, Z charakterisiert werden. Wir setzen auch voraus, dass die Bedingung der Inkompressibilität erfüllt ist. Unter diesen Annahmen vereinfacht sich Gleichung (1a) und nimmt die Gestalt an:

$$\frac{\partial p}{\partial x}=n\varepsilon^{-t/T}\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\nabla^2 u; \quad (2a)$$

die Gleichungen (1b) und (1c) ändern sich in gleicher Weise. Gemäss den Gleichungen (16) von § 1 ergibt sich:

$$\frac{\partial p}{\partial x}=6n\varepsilon^{-t/T}xK_3, \quad (3a)$$

$$\frac{\partial p}{\partial y}=6n\varepsilon^{-t/T}yK_3, \quad (3b)$$

$$\frac{\partial p}{\partial z}=6n\varepsilon^{-t/T}(K_2-2zK_3). \quad (3c)$$

Hier ist gesetzt:

$$K_2=\int_0^t dt\,\varepsilon^{t/T}\frac{1}{l^2}\cdot\frac{dl}{dt}. \quad (4)$$

[1]) Siehe Bulletin International de l'Académie des Sciences de Cracovie 1901, S. 95 u. 161; 1902, S. 19 u. 488. — Diese Zeitschr. **38**, 690; **39**, 355 (1901); **40**, 581 (1902); **43**, 179 (1903).

$$K_3 = \int_0^t dt\, \varepsilon^{t/T} \frac{1}{l^3} \cdot \frac{dl}{dt}. \tag{5}$$

Es ist klar, dass K_2 und K_3 Funktionen von l oder von t sind und nicht von x, y, z abhängen können. Zu bemerken ist, dass sie für $t = 0$ verschwinden.

Aus den Gleichungen (3a) und (3b) folgt, dass für jede horizontale Ebene die Beziehung besteht:

$$p(z, r) - p(z, 0) = 3 n \varepsilon^{-t/T} r^2 K_3. \tag{6}$$

Dagegen gilt für zwei Punkte, die sich auf derselben Vertikalen befinden:

$$p(z_1, r) - p(z_2, r) = 6 n \varepsilon^{-t/T} (z_1 - z_2) \{K_2 - (z_1 + z_2) K_3\}. \tag{7}$$

Aus Gleichung (6) folgt, wenn man $z = \frac{1}{2} l$, $r = R$ setzt:

$$p(\tfrac{1}{2} l, R) - p(\tfrac{1}{2} l, 0) = 3 n \varepsilon^{-t/T} R^2 K_3. \tag{8}$$

Wenn in Gleichung (7) $z_1 = l$, $z_2 = \frac{1}{2} l$, $r = 0$ gesetzt wird, so hat man:

$$p(l, 0) - p(\tfrac{1}{2} l, 0) = 3 n \varepsilon^{-t/T} l (K_2 - \tfrac{3}{2} l K_3). \tag{9}$$

Der Vergleich dieser Gleichung mit Gleichung (8) führt zu der Beziehung:

$$p(l, 0) - p(\tfrac{1}{2} l, R) = 3 n \varepsilon^{-t/T} \{l K_2 - (\tfrac{3}{2} l^2 + R^2) K_3\}. \tag{10}$$

Für die Berechnung der Komponenten der Drucke haben wir die Gleichsetzungen:

$$p_{xx} - p = (p^0_{xx} - p^0)\, \varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t dt\, \varepsilon^{t/T}\, 2 n e \quad \text{etc.} \tag{11a}$$

$$p_{yz} = p^0_{yz} \varepsilon^{-t/T} - \varepsilon^{-t/T} \int_0^t dt\, \varepsilon^{t/T}\, n a \quad \text{etc.} \tag{12a}$$

Wir ziehen nun in Betracht, dass nach den oben besprochenen Hypothesen $c = 0$ ist. Wenn man anderseits $p^0_{xy} = 0$ und $p^0_{xx} = p^0_{yy}$ annimmt (Hypothesen, die aus Gründen der Symmetrie hervorgehen), so hat man fortwährend die Beziehungen $p_{xy} = 0$ und $p_{xx} = p_{yy}$. Man kann infolgedessen für die in der Höhe $z = \frac{1}{2} l$ gelegenen Elemente der Seitenfläche schreiben:

$$P = p_{xx}(\tfrac{1}{2} l, R) = p_{yy}(\tfrac{1}{2} l, R) = p_{rr}(\tfrac{1}{2} l, R). \tag{13}$$

Nehmen wir P unveränderlich an, so werden die Gleichungen (13) für $t = 0$:

$$P = p^0_{xx} = p^0_{yy} = p^0_{rr}. \tag{14}$$

Wir führen die Ausdrücke (11) in die Gleichung (13) ein; mit Rücksicht auf die Gleichungen (20) von § 1 haben wir:

$$P = p(\tfrac{1}{2}l, R) + (p^0_{xx} - p^0)\varepsilon^{-t/T} + 3n\varepsilon^{-t/T} l(K_2 - \tfrac{1}{2}lK_3). \qquad (15)$$

Beachten wir zweitens, dass die Gleichung (24) von § 1 in der Ebene $z = l$ der obern Grundfläche befriedigt sein muss. Die Gleichungen (6) und (11) des gegenwärtigen Paragraphen erlauben uns, das Integral zu berechnen:

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^{R(z)} dr.r.p_{zz} \qquad (16)$$

$$= \pi R^2(z) \left\{ p(z,0) + (p^0_{zz} - p^0)\varepsilon^{-t/T} - 2n\varepsilon^{-t/T} \int_0^t dt \varepsilon^{t/T} g + \tfrac{3}{2}n\varepsilon^{-t/T} R^2 K_3 \right\}.$$

Führen wir diesen Wert in die Gleichung (24), § 1, ein und setzen für g seinen Wert [(20, § 1], so haben wir:

$$\Pi + P = p(l,0) + (p^0_{zz} - p^0)\varepsilon^{-t/T} - 12n\varepsilon^{-t/T} l(K_2 - lK_3)$$

$$+ \tfrac{3}{2}n\varepsilon^{-t/T} R_l^2 K_3. \qquad (17)$$

Für $t = 0$ wird diese Gleichung einfach:

$$\Pi^0 + P = p^0_{zz}, \qquad (18)$$

Π^0 bezeichnet hier den Wert, welchen im Anfangsmoment $t = 0$ der Druck Π, den wir als variabel ansehen, annimmt. Aus Gleichungen (14) und (18) folgt:

$$\Pi^0 = p^0_{zz} - p^0_{xx}; \qquad (19)$$

man hat also, im Hinblick auf Gleichungen (15) und (17):

$$\Pi = p(l,0) - p(\tfrac{1}{2}l, R) + \Pi^0\varepsilon^{-t/T} - 15n\varepsilon^{-t/T} lK_2$$

$$+ \tfrac{3}{2}n\varepsilon^{-t/T} (9l^2 + R_l^2)K_3. \qquad (20)$$

Indem man endlich diese Gleichung mit Gleichung (10) vergleicht, erhält man:

$$\Pi = \Pi^0\varepsilon^{-t/T} - 3n\varepsilon^{-t/T} \{4lK_2 - (3l^2 - R^2 + \tfrac{1}{2}R_l^2)K_3\}. \qquad (21)$$

Dieses Resultat (das wir sofort besprechen wollen) ist eine Verallgemeinerung der Gleichung (28) von § 1.

§ **5.** Wir versuchen jetzt, das im vorigen Paragraphen betrachtete Problem in analoger Weise zu behandeln, wie dies in § 2 dieser Ar-

beit geschehen ist. Für die Symbole *e*, *f*, *g*, *a*, *b*, *c*, ω behalten wir die Bedeutung bei, die wir ihnen in § 1 zuerteilt haben; wir setzen:

$$\varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/T} e = E; \qquad \varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/T} a = A; \tag{1}$$

$$\varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/T} f = F; \qquad \varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/T} b = B; \tag{2}$$

$$\varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/T} g = G; \qquad \varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/T} c = C; \tag{3}$$

$$\varepsilon^{-t/T}\int_0^t \frac{dt}{T}\varepsilon^{t/T} \omega = \Theta; \tag{4}$$

mit n, k, h, T bezeichnen wir die Konstanten des vorigen Paragraphen, und mit μ und λ die Produkte nT und $(k - h - \frac{2}{3}n)T$; wir haben dann wie oben (siehe § 2):

$$d\mathfrak{T} + d\mathfrak{F} = dW + \iiint d\Omega\chi; \tag{5}$$

die Funktion χ hat nach unsern gegenwärtigen Hypothesen den Wert:

$$\chi = \varepsilon^{-t/T}\{p^0_{xx}e + p^0_{yy}f + p^0_{zz}g + p^0_{yz}a + p^0_{zx}b + p^0_{xy}c - p^0\omega\}$$
$$- 2\mu\{eE + fF + gG + \tfrac{1}{2}(aA + bB + cC)\} - \lambda\omega\Theta. \tag{6}$$

Wir nehmen an $\omega = 0$, und infolgedessen $d\mathfrak{F} = 0$; $d\mathfrak{T} = 0$; $c = 0$ und $C = 0$; $e = f$; woraus folgt $E = F$; und endlich $g = -2e$; was als Folgerung in sich schliesst $G = -2E$. Die Gleichungen (20) von § 1 ergeben, wenn die Veränderlichkeit des Radius R vernachlässigt wird, die Beziehung:

$$\iiint d\Omega\, e = -\tfrac{1}{2}\pi R_l^2 \frac{dl}{dt}; \qquad \iiint d\Omega\, a = 0; \qquad \iiint d\Omega\, b = 0. \tag{7}$$

Man findet ebenso:

$$\iiint d\Omega\chi = (p^0_{zz} - p^0_{xx})\varepsilon^{-t/T}\pi R_l^2 \frac{dl}{dt} - \mu\iiint d\Omega\,(12eE + aA + bB). \tag{8}$$

Gemäss den Gleichungen (20) von § 1, (4) und (5) von § 4, sowie (1) und (2) des gegenwärtigen Paragraphen kann der zweite Ausdruck des zweiten Gliedes geschrieben werden:

$$6n\varepsilon^{-t/T}\pi J\int_0^l\int_0^{R(z)} dz\,dr\,r\{12z^2(l-z)(K_2 - zK_3)$$
$$+ r^2(l-2z)(K_2 - 2zK_3)\}, \tag{9}$$

so dass, wenn man setzt:

$$dW = -\pi R_l^2 \Pi dl, \tag{10}$$

man den Wert von Π mittels der Gleichung (5) bestimmen kann. Um die Rechnung durchzuführen, ist die Kenntnis der Gestalt der Funktion $R(z)$ notwendig. Wenn man sie als eine Konstante behandelt, erhält man einen Ausdruck, der sich von dem durch Gleichung (21), § 4, gelieferten nur durch die numerischen Werte der Koeffizienten der kleinen Glieder: $l K_2$, $l^2 K_3$, unterscheidet.

§ 6. Es erübrigt noch, den Wert der Konstanten Π^0 zu bestimmen. Die obigen Methoden liefern uns nicht das Mittel hierzu. Aber es ist klar, dass wir uns nicht weit von der Wahrheit entfernen, wenn wir annehmen, dass die Eigenschaften der Substanz im Anfangsmoment die eines festen, isotropen, vollkommen elastischen Körpers sind. Wir sind also vor die Aufgabe gestellt, die Bedingungen des elastischen Gleichgewichts einer platten Scheibe, die man zwischen zwei vollkommen „rauhen“ Flächen zusammendrückt, zu untersuchen. Dieses Problem ist von mehrern Forschern behandelt worden, in erster Linie von Herrn L. N. G. Filon, der in einer äusserst bemerkenswerten Arbeit demselben eine tiefgründige Erörterung gewidmet hat[1]. Wir beschränken uns auf die Angabe des sehr einfachen Resultats, zu dem man unter der Annahme, dass das Verhältnis l/R klein ist, gelangt; es ist dies der Fall, der für uns in Betracht kommt. Man findet in diesem Falle[2] dass der scheinbare Modul von Young merklich gleich ist $k + {}^4/_3 n$ (mit den oben angenommenen Bezeichnungen, § 4); hieraus folgt:

$$\Pi^0 = (k + \tfrac{4}{3} n) \frac{l^* - l^0}{l^0}, \tag{1}$$

wo l^* die Dicke der nicht deformierten Scheibe bezeichnet, mithin den Wert von l^0 für $\Pi^0 = 0$. Die Gleichung (1) gilt sichtlich nur unter der Bedingung, dass die Differenz $l^* - l^0$ klein angenommen wird.

Gleichung (1) lässt sich leicht aus dem Theorem von Clapeyron ableiten[3]. Es seien ξ^0, η^0, ζ^0 die Komponenten der Verschiebung; ε^0, φ^0, ψ^0, α^0, β^0, γ^0 die der Deformation. Wir setzen:

$$\varepsilon^0 = 0; \qquad \varphi^0 = 0; \qquad \psi^0 = -\frac{l^* - l^0}{l^0}; \tag{2}$$

[1] Phil. Trans. Roy. Soc. of London 198 A., 147 (1902). Es sei uns gestattet, dem Autor für die freundlichst uns gewährte Unterstützung den besten Dank auszusprechen.

[2] Siehe § 25 der citierten Arbeit von Filon, S. 216—217.

[3] Siehe oben S. 184.

$$\alpha^0 = 0; \qquad \beta^0 = 0; \qquad \gamma^0 = 0. \tag{3}$$

Da ξ^0, η^0, ζ^0 für $z = 0$ verschwinden, so können wir setzen:

$$\zeta^0(z) = \psi^0 z \qquad \zeta^0(l^0) = -(l^* - l^0), \tag{4}$$

$$\xi^0(x, y, z) = 0; \qquad \eta^0(x, y, z) = 0. \tag{5}$$

Die zwei Glieder der Gleichung von Clapeyron sind mithin:

$$(l^* - l^0)\, \pi R_0^2 \Pi^0 \qquad \text{und} \qquad (k + \tfrac{4}{3} n) \frac{(l^* - l^0)^2}{l^0} \pi R_0^2. \tag{6}$$

und die Anwendung des Theorems führt zu Formel (1), wie gesagt worden ist.

§ 7. Wenden wir uns nochmals zu der Gleichung (21) von § 4. Wir vernachlässigen darin die Ausdrücke von der Form $l K_2$, $l^2 K_3$; die Radien R und R_l betrachten wir als gleich. Wir haben dann:

$$\Pi = \Pi^0 \varepsilon^{-\frac{t}{T}} - {}^3/_2\, n \varepsilon^{-\frac{t}{T}} R^2 K_3. \tag{1}$$

Differenzieren wir diese Gleichung nach der Variablen t, so ergibt sich:

$$\frac{d\Pi}{dt} + \frac{\Pi}{T} + {}^3/_2 \frac{n R^2}{l^3} \cdot \frac{dl}{dt} = 0. \tag{2}$$

Es ist dies die verallgemeinerte Form der Gleichung von Stefan (siehe (29), § 1). Dieselbe nimmt den Druck Π als variabel an; warum scheint im Gegensatz hierzu die Gleichung von Stefan die Annahme $d\Pi/dt = 0$ in sich zu schliessen? Man kann sich hierüber leicht Rechenschaft geben. Die gewöhnlich angenommene Theorie der Reibung, worin nicht berücksichtigt wird, dass die Geschwindigkeit der Relaxation eine endliche ist, kann zu einer korrekten Lösung des uns beschäftigenden Problems nur für den Einzelfall führen, wo der Druck Π konstant ist.

Es ist interessant zu bemerken, dass die Gleichung (2) sich unmittelbar durch Anwendung eines allgemeinen Theorems entwickeln lässt, das wir in § 3 unseres Aufsatzes: „Sur la fonction dissipative d'un fluide visqueux", angegeben haben[1]).

Stellen wir uns vor, dass es einem Experimentator gelänge, die Änderung des Druckes Π in der Weise zu regulieren, dass die Dicke l der Scheibe konstant gehalten würde, so hätte man dann:

$$\Pi = \Pi^0 \varepsilon^{-\frac{t}{T}}, \tag{3}$$

und die Lehre von der Relaxation würde, so zu sagen, durch ein unmittelbares Experiment dargethan sein.

---

[1]) Bulletin de l'Académie des Sciences de Cracovie, Oktober 1902, S. 492. — Diese Zeitschr. **43**, 182 (1903).

Ein solcher Versuch, wenn er sich ausführen liesse, würde deutlich den wesentlichen Mangel der gewöhnlich angenommenen Theorie vor Augen stellen, der die Annahme einer unendlichen Geschwindigkeit der Relaxation zu Grunde liegt.

In dem Falle, wo der Druck Π konstant ist, führt die Integration der Gleichung:

$$\Pi = -\,{}^3/_2\,\frac{\mu R^2}{l^3}\,\frac{dl}{dt} \tag{4}$$

zu einer Gleichung, die man gemäss der Beziehung (1) von § 6 schreiben kann:

$$\frac{t}{T} = \frac{3n}{4(k+{}^4/_3 n)}\,\frac{R^2 l^0}{l^* - l^0}\left(\frac{1}{l^2} - \frac{1}{l^{0\,2}}\right). \tag{5}$$

Nehmen wir die Differenz $(l^0 - l)$ klein an und lassen zur Vereinfachung die Beziehung $k = {}^5/_3 n$ gelten, so haben wir:

$$\frac{t}{T} = {}^1/_2\,\frac{R^2(l^0 - l)}{l^2(l^* - l^0)}. \tag{6}$$

Die Schlussfolgerung, zu der man von den Resultaten dieses Paragraphen gelangt, ist die, dass Experimentaluntersuchungen, die unter den angezeigten Bedingungen gemacht würden, nicht nur die Ableitung des Wertes des Koeffizienten der innern Reibung μ (wie es von Herrn v. Obermayer ausgeführt worden ist), sondern auch die Bestimmung der Dauer der charakteristischen Periode T der Relaxation für die untersuchte Substanz erlauben würden.

Über Ozon als Oxydationsmittel.

Von

R. Luther und **J. K. H. Inglis.**

(Mit 7 Figuren im Text.)

Vorliegende Untersuchung nahm ihren Ausgang von der gelegentlichen Beobachtung, dass die Flüssigkeit in der Nähe der Anode einer elektrolytischen Zelle nach der Elektrolyse die Anwesenheit eines starken Oxydationsmittels erkennen lässt: eine nachträglich eingetauchte Platinelektrode ergab, mit der Kalomelnormalelektrode kombiniert, ein Element von der E. K. von rund 1·1 Volt. Gelöster Sauerstoff oder Wasserstoffperoxyd konnte wegen des hohen Oxydationspotentiales nicht in Betracht kommen. Da ferner angenähert die gleiche E. K. nicht bloss bei der Elektrolyse von Schwefelsäure, sondern auch bei Salpetersäure und Phosphorsäure gefunden wurde, so konnte Perschwefelsäure, resp. Carosche Säure, das gesuchte Oxydationsmittel nicht sein, wie anfangs vermutet wurde. In Alkalien blieb die Erscheinung aus. Dies alles liess vermuten, dass gelöstes Ozon das betreffende Oxydationsmittel sein könnte.

Eine genauere Untersuchung ergab in der Tat, dass es sich um gelöstes Ozon handelte. Über das elektromotorische Verhalten von Ozon lag nur die kurze Bemerkung Schönbeins[1]) vor, dass eine in ozonisiertem Sauerstoff gehaltene trockene Platin- oder Goldplatte, die kurze Zeit in ozonisierten Sauerstoff getaucht war, sich stark „elektronegativ"[2]) gegen eine gewöhnliche Platinplatte erweist.

---

[1]) Verh. d. Bas. Ges. 4, 67 (1842).

[2]) Also den positiven Pol des Elementes *Pt*-Ozon | Flüssigkeit | *Pt*-Luft bildet. Wäre es nicht zweckmässig, mit der alten Volta-Berzeliusschen Bezeichnungsweise zu brechen und z. B. Natrium als ein stark elektronegatives Metall (statt stark elektropositives Metall) zu bezeichnen? Natrium bildet stets den negativen Pol eines galvanischen Elementes; es hat eine grosse Tendenz, positive Ladungen aufzunehmen und in Natriumion überzugehen; die positive Ladung kann umgekehrt dem Natriumion nur sehr schwer entzogen werden —, dies alles sind Eigenschaften, welche einem stark negativen Stoff zukommen, während man mit der Vorstellung eines elektropositiven Stoffes eher die Fähigkeit verknüpft, leicht positive Ladungen abzugeben, resp. negative aufzunehmen.

Über das elektromotorische Verhalten von gelöstem Ozon lagen (bei Beginn der Arbeit) überhaupt keine Angaben vor¹). Es wurde

---

Es ist dies natürlich eine reine Frage der Zweckmässigkeit. Es ist indes (nicht bloss für den Anfänger) mnemotechnisch schwierig, die Tatsache zu merken, dass nach der heutigen Bezeichnungsweise in einem galvanischen Element das „elektronegative“ Metall den positiven, das „elektropositivere“ Metall den negativen Pol bildet.

Die Voltasche Nomenklatur stammt von seinem „Fundamentalversuch“ her, bei welchem nach unserer jetzigen Auffassung die Ladungen verglichen werden, welche die an die Elektroden angrenzenden Elektrolyt-(Luft-)schichten eines kurzgeschlossenen Elementes von enormem Widerstand annehmen, wie in Fig. 1 angedeutet ist.

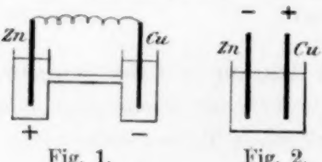


Fig. 1. Fig. 2.

Unsern jetzigen Betrachtungen legen wir aber nicht das kurzgeschlossene, sondern das offene Element (von nicht allzu grossem Widerstande) als normalem Bezugszustande zu Grunde (Fig. 2).

Die in obigen gemachten Bemerkungen sind keineswegs neu, sondern bereits 1801 von L. A. v. Arnim in etwas anderer Gestalt gemacht worden (vergl. Ostwald, Elektrochemie S. 168).

¹) Die Arbeit wurde im Herbst 1901 begonnen und war zu einem vorläufigen Abschluss bereits im April 1902 gediehen. Die Resultate sollten auf der Hauptversammlung der Deutschen Elektrochemischen Gesellschaft in Würzburg mitgeteilt werden, was indes wegen Zeitmangels unterblieben musste. Die Resultate sind daher nur kurz in der Zeitschrift für Elektrochemie 1902, 645 mitgeteilt. Die Verzögerung der vorliegenden Veröffentlichung wurde verursacht einesteils durch (vorläufig resultatlos gebliebene) Versuche, die etwaige Überführungsrichtung von gelöstem Ozon festzustellen, anderseits durch genauere Feststellung der Titrationsbedingungen von gelöstem Ozon, sowie durch hierdurch bedingte Nachprüfung früher gewonnener Resultate.

Inzwischen erschienen zwei Arbeiten (Gräfenberg, Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 297 (1902); Brand, Drudes Ann. 9, 468 (1902), welche sich mit demselben Problem befassen, wie die unsrige, die indes, wie es scheint, die von uns gewonnenen Resultate nur wenig berühren.

Unser Hauptaugenmerk war auf die Bestimmung der Konzentrationsfunktion der E. K. gerichtet, was bei Gräfenberg, wenigstens in seiner vorläufigen Notiz, nicht der Fall ist. Die experimentellen Ergebnisse stimmen im übrigen mit den unsrigen überein. Den theoretischen Auseinandersetzungen können wir indes nicht zustimmen. Die Arbeit Brands, die sich allerdings mit der Abhängigkeit der E. K. von der Ozonkonzentration befasst, scheint im allgemeinen von wesentlich andern Gesichtspunkten aus gemacht zu sein. Die Resultate sind mit den unsrigen nicht direkt vergleichbar, weil die meisten Messungen Brands mit platinierten Elektroden ausgeführt wurden und diese, wie wir (übereinstimmend mit Gräfenberg) gefunden haben, Ozon sehr energisch zerstören, und daher zu niedrige Oxydationspotentiale ergeben, wie das auch Brand findet. Aus demselben Grunde ist vielleicht auch der Wert des Temperaturkoeffizienten nicht ganz sicher. Brand titrierte

daher dieses Problem in Angriff genommen, und zwar war das Hauptaugenmerk auf die Feststellung der Abhängigkeit der E. K. von der Ozon- und Wasserstoffionkonzentration gerichtet. Ehe diese Aufgabe mit einiger Sicherheit gelöst werden konnte, mussten eine ganze Reihe von Vorfragen beantwortet werden, die sich z. T. erst im Verlauf der Arbeit ergaben.

Der Zusammenhang der einzelnen Kapitel der vorliegenden Arbeit erscheint aus diesem Grunde vielleicht etwas locker, und es ist daher zweckmässig, an dieser Stelle in kurzen Zügen den Gedankengang des Inhalts zu geben.

Im Abschnitt I (Vorversuche) werden einige qualitative Fragen über das Verhalten verschiedener Elektroden in Ozonlösungen behandelt. Bei diesen Vorversuchen wurde eine Erscheinung festgestellt, welche in Abschnitt Ia (Einfluss der Gasbeladung auf die E. K.) näher untersucht wird, wobei auch das Mittel angegeben wird, um den Einfluss der „Vorgeschichte" der Elektrode auf die E. K. zu eliminieren. Im Abschnitt Ib werden noch andere Vorsichtsmassregeln, die zur Erlangung definierter E. K. notwendig sind, angegeben. Im Abschnitt II werden zunächst die a priori wahrscheinlichen Formeln für die Konzentrationsfunktion der E. K. besprochen, worauf in IIa die (vorläufigen) Versuche in dieser Richtung mitgeteilt werden. Da die Versuche noch starke Schwankungen zeigen, und die Ursache der Schwankungen in der ungenauen Gehaltsbestimmung der Ozonlösungen liegt, so werden im Abschnitt IIb die genauen Titrationsbedingungen saurer Ozonlösungen besprochen, wobei ein relativ grosser Raum durch die Mitteilung älterer (aber wenig bekannter) Brodiescher Versuche eingenommen wird. Im Abschnitt IIc sind endlich die genauen Versuche über die Konzentrationsfunktion der E. K. gegeben. Im Abschnitt III werden die Resultate der Messungen und Titrationen näher diskutiert.

I. Vorversuche.

Die Vorversuche sollten einige qualitative Fragen beantworten und gleichzeitig Fingerzeige für die zweckmässigste Wahl des Elektrodenmaterials und der übrigen Versuchsbedingungen geben.

Die erste Frage war die, zu entscheiden, ob die beobachtete E. K.

---

ferner das austretende gasförmige Ozon, was sicher theoretisch richtiger, aber experimentell nicht unbedenklich ist, weil nach unsern Erfahrungen das Gleichgewicht zwischen Gas- und Flüssigkeitsphase sich nur ausserordentlich langsam herstellt.

Weder Gräfenberg, noch Brand beachteten den Einfluss der Vorbehandlung der Elektroden.

wirklich dem Ozon eigentümlich ist. Wenn dies der Fall war, so musste die E. K. an jeder unangreifbaren und indifferenten Elektrode den gleichen Betrag zeigen und auch bis zu einem gewissen Betrage unabhängig vom Elektrolyten sein.

Beide Forderungen waren experimentell erfüllt, wenn auch grosse unregelmässige Schwankungen unverkennbar waren. Die Unabhängigkeit von Elektrolyten wurde dadurch geprüft, dass elektrolytisch hergestelltes Ozon längere Zeit durch verschiedene Säuren ($^1/_1$ normal bis $^1/_{10}$-normal Schwefel- Salpeter- und Phosphorsäure geleitet wurde, dass in diese Lösungen glatte (mit Chromsäure behandelte und ausgeglühte) Platinelektroden eingesetzt wurden, und dass die E. K. dieser Ozonelektrode gegen eine Kalomelnormalelektrode gemessen wurde. Die Messung wurde nach dem Kompensationsverfahren ausgeführt mit einem Kapillarelektrometer als Nullinstrument. Um eine etwaige Chlorentwicklung zu vermeiden, wurde ein Zwischengefäss mit $^1/_1$-norm. Chlorkaliumlösung benutzt, in welcher einerseits die Mündung der Normalelektrode, anderseits ein durch entfetteten Glashahn verschlossener, mit der betreffenden Säure gefüllter Heber tauchte, welcher die Verbindung mit der Ozonlösung herstellte.

Das ganze Zahlenmaterial hier anzuführen, hat keinen Zweck, da unter gleichen Bedingungen angestellte Versuche gewisse Abweichungen zeigten und später die Quelle dieser Schwankungen entdeckt wurde. Es sei hier nur so viel gesagt, dass im allgemeinen alle Elektrolyten bis auf etwa $\pm$ 0·05 Volt übereinstimmend E. K. ergaben. Eine Abhängigkeit der E. K. von der Ozonkonzentration liess sich zunächst nicht konstatieren. Über die Titrationsmethode des gelösten Ozons siehe weiter unten.

Auch das Zahlenmaterial, welches die Unabhängigkeit der E. K. vom Elektrodenmaterial in groben Zügen bewies, soll nicht ausführlich mitgeteilt werden. Es genügt, das Verhalten der verschiedenen Elektroden kurz zu charakterisieren.

Es wurden glatte und platinierte Platin-, Gold-, Bleioxyd- und Manganperoxydelektroden verglichen. Die letztern drei bestanden aus glatten Platinelektroden, die elektrolytisch mit den betreffenden Stoffen bedeckt waren. Die Versuche wurden meist derart ausgeführt, dass mehrere verschiedene Elektroden in die gleiche Lösung tauchten, durch die ein elektrolytisch hergestelltes Gemenge von Ozon und Sauerstoff durchgeleitet wurde.

Da *a priori* anzunehmen ist, dass alle freiwilligen Vorgänge wie Zerfall des Ozons, Reduktion durch Staub, das Oxydationspotential

des Ozons zu klein erscheinen lassen werden, so wurde das Hauptaugenmerk auf die Versuchsbedingungen gerichtet, bei welchen ceteris paribus das Oxydationspotential einen möglichst hohen Wert hatte.

Sämtliche Elektroden ergaben angenähert ($\pm$ 0·05 Volt) die gleiche E. K. Dass auch die Blei- und Manganperoxydelektroden das elektromotorische Verhalten des Ozons anzeigten, ergab sich (abgesehen von der Höhe des Oxydationspotentials) aus der Tatsache, dass die ursprüngliche E. K. beim Durchleiten von Ozon stieg.

Die höchsten und übereinstimmendsten Oxydationspotentiale zeigten glatte Platinelektroden. Goldelektroden gaben recht konstante Zahlen, die indes stets geringern Oxydationspotentialen entsprachen, als die an glatten Platinelektroden gefundenen. Mit der Zeit wurden die E. K. sehr schwankend, was stets mit einer sichtbaren Auflösung der Goldschicht Hand in Hand ging[1]). Mangansuperoxyd wurde von Ozon angegriffen, die Lösung färbte sich rosa und zeigte die Absorptionsstreifen der Permanganate. Die beobachteten E. K. waren unter scheinbar gleichen Bedingungen sehr schwankend. Ebenso schwankend waren die mit Bleiperoxyd erhaltenen Zahlen, obgleich eine chemische Veränderung des Bleiperoxyds nicht nachzuweisen war. Dagegen scheint Bleiperoxyd auch gelöstes Ozon katalytisch zu zersetzen, wenigstens zeigten Bleiperoxydelektroden die Erscheinung, dass beim ruhigen Stehen das Oxydationspotential abnahm, um beim Schütteln oder Umrühren der Lösung vorübergehend zu steigen. Noch stärker war diese Erscheinung bei platinierten Platinelektroden, die im übrigen recht konstante, aber im Vergleich zu glatten Platinelektroden stets niedrigere Oxydationspotentiale zeigten[2]). Dies deutet unzweifelhaft auf eine Erschöpfung der Lösung an Ozon in der Elektrodenoberfläche, d. h. auf eine Zersetzung des Ozons.

Es war anzunehmen, dass dieser Zerfall auch an glatten Platinelektroden eintritt, obgleich beim Schütteln (besonders nach längerm Verweilen der Elektroden in der Ozonlösung) nur eine kaum merkliche Änderung der E. K. eintrat. Um nun den Zerfall nach Möglichkeit zu verlangsamen, versuchten wir, die glatten Platinelektroden vorher mit dem Zerfallprodukt des Ozon: Sauerstoff zu sättigen, in der Erwartung, hierdurch höhere Oxydationspotentiale zu erhalten. Die Versuche zeigten, dass derartig mit Sauerstoff beladene Elektroden sich gerade ent-

---

[1]) Vergl. **Schiel**, Lieb. Ann. **159**, 489 (1871). Bereits **Grothus** hatte (1802) beobachtet, dass der Anodenanteil elektrolysierter konzentrierter Schwefelsäure Gold zu lösen vermag. Ob dies etwaiger Überschwefelsäure, resp. **Caro**scher Säure oder gelöstem Ozon zuzuschreiben ist, ist unsicher.

[2]) Vergl. **Gräfenberg**, loc. cit.; **Brand**, loc. cit.

gegengesetzt den Erwartungen verhielten: sie zeigten regelmässig niedrigere Oxydationspotentiale im Vergleich zu nicht vorbehandelten Elektroden.

Umgekehrt zeigten Elektroden, die vorher elektrolytisch mit Wasserstoff beladen waren, regelmässig ein höheres Oxydationspotential.

Da diese Erscheinung nicht nur für die Messung der E. K. von Wichtigkeit ist, sondern auch Einblicke in den elektromotorisch wirksamen Vorgang versprach, so wurden eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung angestellt.

1a. Einfluss der Gasbeladung der Elektroden auf die E. K.

1. In eine Ozonlösung in verdünnter Schwefelsäure wurden gleichzeitig vier Elektroden getaucht:

1. glattes Platin mit Wasserstoff beladen;
2. dasselbe mit O_2 beladen;
3. Bleisuperoxyd mit O_2 beladen,
4. Gold mit O_2 beladen.

Hier, wie in allen Fällen, wo nicht ausdrücklich das Gegenteil angegeben ist, wurde die Gasbeladung elektrolytisch in verdünnter Schwefelsäure ausgeführt. Vor dem Eintauchen in die Ozonlösung wurden die Elektroden gut mit destilliertem Wasser abgewaschen. Die Gold-, resp. Bleiperoxydelektroden waren mit zum Vergleich herangezogen, um zu prüfen, ob bei konstanter Gasbeladung die E. K. nicht unabhängig vom Elektrodenmaterial wird, ferner ob sich nicht eine Beziehung zur Überspannung ergibt.

Die mit Wasserstoff beladene Elektrode hatte kurz nach dem Eintauchen das kleinste Oxydationspotential. Die E. K. vergrösserte sich indes rasch, und nach kurzer Zeit ergaben sich folgende E. K.:

Tabelle 1 und 2.

$\pi_{Ozon} - \pi_{Hg}$, $^1/_1$-norm. KCl in Volt.

Pt, H_2	Pt, O_2	PbO_2, O_2	Au, O_2
1·335	1·307	1·309	1·285

Es wurden ferner je eine Gold- und eine Platinelektrode mit Wasserstoff, resp. Sauerstoff beladen.

Pt, H_2	Pt, O_2	Au, H_2	Au, O_2
1·326	1·301	1·326	1·305

2. Um zu sehen, ob Wasserstoff- oder Sauerstoffbeladung konstantere Resultate ergibt, wurden einerseits drei mit Wasserstoff beladene Elektroden, anderseits drei mit Sauerstoff beladene miteinander verglichen. Wir waren bestrebt, die elektrolytische Gasbeladung der drei

miteinander zu vergleichenden Elektroden unter möglichst denselben Bedingungen auszuführen.

Tabelle 3 und 4.

Pt, H_2	*Pt*, H_2	*Pt*, H_2	PbO_2, O_2
1·333	1·334	1·331	1·309
Pt, O_2	*Pt*, O_2	*Pt*, O_2	*Au*, H_2
1·300	1·294	1·303	1·331

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass wasserstoffbeladene Elektroden (sowohl Gold wie Platin) untereinander bessere Übereinstimmung ergeben als sauerstoffbeladene. Bleisuperoxydelektroden scheinen einen konstanten Unterschied gegen wasserstoffbeladene Platinelektroden zu geben. Vergl. Tabelle 1 und Tabelle 3.

3. Wurden platinierte Elektroden mit Wasserstoff beladen, so zeignet sie — wohl wegen der sehr grossen Wasserstoffkapazität — in Ozonlösungen sehr lange Zeit eine E. K., welche derjenigen des Wasserstoffs sehr nahe lag.

4. Sehr eigentümlich erschien uns daher, dass glatte wasserstoffbeladene Elektroden stundenlang ihr hohes Oxydationspotential beibehalten. Wir versuchten daher, ob es möglich wäre, die Wasserstoff-, resp. Sauerstoffbeladung in der Ozonlösung selbst auszuführen. Der Versuch war erfolgreich.

Drei glatte, ausgeglühte Platinelektroden wurden in schwefelsaure Ozonlösung getaucht und kurzgeschlossen einige Zeit lang sich selbst überlassen, bis sie angenähert das gleiche Oxydationspotential angenommen hatten. Hierauf wurden zwei der Elektroden einige Sekunden lang mit den Polen eines Akkumulators verbunden. Die dritte Elektrode befand sich fast vollkommen ausserhalb der Stromlinien.

Die „dritte" Elektrode zeigte nach der Stromunterbrechung die ursprüngliche E. K. Die sauerstoffbeladene Elektrode zeigte ein niedrigeres Oxydationspotential, während die Wasserstoffelektrode im ersten Moment das niedrigste Oxydationspotential zeigte, das aber rasch stieg und schliesslich (in zwei Fällen) den höchsten Betrag erreichte.

Tabelle 5.

	Dritte Elektrode	*Pt*, O_2	*Pt*, H_2
Versuch 1.	1·272	1·259	1·269
Versuch 2.	1·312	1·257	1·317
Versuch 3.	1·299	1·295	1·306

Aus diesen und den frühern Versuchen ergibt sich deutlich, dass die Vorbehandlung der Elektrode einen bedeutenden Einfluss auf die E. K. hat, dass aber auch der Grad der Gasbeladung eine wesentliche

Rolle spielt, denn einerseits sind die Unterschiede der E. K. zwischen sauerstoff- und wasserstoffbeladenen Elektroden nicht konstant, anderseits zeigen auch verschiedene Sauerstoffelektroden recht bedeutende Unterschiede. Wasserstoffbeladene Elektroden zeigen allerdings im allgemeinen passable Übereinstimmung und Konstanz, indes trauten wir ihnen nicht ganz, weil es uns unwahrscheinlich erschien, dass Platinwasserstoff mit Ozon nur langsam reagieren sollte. Auch wäre eine genaue Dosierung der Gasbeladung experimentell schwierig.

5. Wir glaubten daher sicher zu gehen, wenn wir auf chemischem Wege eine bestimmte, und zwar möglichst kleine Gasbeladung herstellten. Da ein Gemenge von Ferro- und Ferrisalz in saurer Lösung relativ rasch mit Platinsauerstoff, resp. Platinwasserstoff reagiert[1], so versuchten wir, die „Vorgeschichte" der Platinelektrode dadurch zu eliminieren, dass wir die Elektroden vor dem Gebrauch stets in einer angesäuerten Ferro-Ferrilösung badeten. Dies Verfahren erwies sich bei glatten Platinelektroden als brauchbar: drei Platin- und eine Goldelektrode, die teils mit O_2, teils mit H_2 beladen waren, wurden in eine Ozonlösung getaucht und ergaben gegen die Kalomelelektrode die E. K.:

1. *Pt*, H_2	2. *Pt*, H_2	3. *Pt*, O_2	4. *Au*, H_2
1·310	1·313	1·253	1·313

Hierauf wurden die Elektroden ca. 15 Minuten in einer angesäuerten Ferro-Ferrisalzlösung gebadet, darauf gründlich mit destilliertem Wasser abgespült, in die Ozonlösung getaucht und wieder gemessen.

1.	2.	3.	4.
1·308	1·311	1·308	1·296

Die Goldelektrode zeigt also wieder ein zu geringes Oxydationspotential. Es werden daher weiterhin keine Goldelektroden verwendet. Die drei Platinelektroden haben dagegen fast identische Oxydationspotentiale angenommen, und bei Elektrode Nr. 3 ist der Einfluss der Sauerstoffbeladung durch das Eisenbad verschwunden. Es wurden daher fortab alle zu vergleichenden Elektroden stets vor dem Versuch längere Zeit in der Eisenlösung gebadet.

6. Auffällig erschien uns, dass die E. K. nach dem Eisenbade fast identisch ist mit der E. K. nach Wasserstoffbeladung. Die Eisenlösung enthielt im Liter $^1/_{10}$ Mol. Ferrosulfat, $^1/_{10}$ Mol. Ferrialaun und $^1/_{20}$ Mol. Schwefelsäure.

Berechnet man aus den Zahlen von Peters, resp. Fredenhagen

[1]) Peters, Diese Zeitschr. **26**, 193 (1898). — Fredenhagen, Zeitschr. für anorg. Chemie **29**, 396 (1902).

einerseits, den Zahlen von Smale[1]) anderseits, die Art und den Betrag der Gasbeladung, welche einer derartigen Lösung entspricht, so findet man, dass der Partialdruck des Sauerstoffs ca. 10^{-25} Atm., der des Wasserstoffs 10^{-27} sein müsste. Die minimale übrig bleibende Gasbeladung besteht also vorwiegend aus Sauerstoff.

Wir hatten demgemäss erwartet, dass die Behandlung mit der Eisenlösung zu Ozonpotentialen führen würde, die in der Mitte zwischen denen der Sauerstoffbeladenen und der Wasserstoffbeladenen liegen würde, und zwar näher zu erstern, während der Versuch das Umgekehrte ergab.

In Übereinstimmung damit stellte es sich heraus, dass die Zusammensetzung und Konzentration der Eisenlösung, sowie die Konzentration des *H*-Ions in derselben keinen merklichen Einfluss auf die spätere E. K. in einer Ozonlösung ausübt.

7. Es lag daher der Verdacht nahe, dass die Wirkung der „Sauerstoff"beladung nicht dem in Platin gelösten Sauerstoff, sondern irgend einem andern Stoff zuzuschreiben sei, der bei der Elektrolyse an der Anode entstehen könnte. Als solcher käme zunächst Hydroperoxyd in Betracht[2]), da es bekannt ist, dass bei zahlreichen Vorgängen, in denen Ozon bei Gegenwart von Wasser, resp. wasserstoffhaltigen Stoffen, reduziert wird, sich die Entstehung von Hydroperoxyd nachweisen lässt. Hydroperoxyd kann also ein Reduktionspsodukt des Ozons sein, und könnte als solches eine Verminderung des Oxydationspotentials von Ozon bewirken.

Weniger wahrscheinlich war es, dass das etwaige auf Platin adsorbierte Hydroperoxyd einfach durch eine chemische Reaktion mit Ozon eine Konzentrationsabnahme des Ozons an der Elektrode bewirken und hierdurch eine Abnahme des Oxydationspotentials verursachen könnte. Dazu war die Erniedrigung des Oxydationspotentials durch elektrolytische Sauerstoffbeladung zu nachhaltig, ausserdem auch zu unempfindlich gegen Rühren der Lösung.

Es wurden daher einige Versuche über den Einfluss von Hydroperoxyd auf das Oxydationspotential von Platinozonelektroden gemacht.

7a. Zu der Ozonlösung wurde etwas Hydroperoxydlösung zugefügt. Die E. K. der Platinelektrode verschob sich um mehrere Centivolt. nach der Zinkseite[3]).

---

[1]) Diese Zeitschr. **14**, 577 (1894).

[2]) Eine Beladung durch den hypothetischen Stoff *OH* ist wegen der langandauernden Wirkung der „Sauerstoffbeladung" wenig wahrscheinlich.

[3]) Vergl. Gräfenberg, loc. cit.

Bei den folgenden Versuchen wurden stets drei mit Eisenlösung entgaste Elektroden gleichzeitig in der Ozonlösung gehalten. Eine blieb während des ganzen Versuchs unverändert darin und diente zur Kontrolle. An den beiden andern wurde der Einfluss verschiedener Behandlung auf die E. K. untersucht. Jeder Versuch wurde erst begonnen, wenn alle drei Elektroden bis auf 2—3 Millivolt. übereinstimmende Werte der E. K., die sich innerhalb 10 Minuten nicht merklich änderte, angenommen hatten. Nach jeder Behandlung wurden die Versuchselektroden (eine Viertelstunde und länger) in Eisenlösung getaucht, gründlich abgewaschen und wieder in die Ozonlösung gebracht, wo sie stets nach 15 bis 20′ ihre frühere E. K. annahmen. Mit Ausnahme einiger besonders erwähnter Versuche wurde stets eine Lösung von Ozon in verdünnter ($^1/_1$- bis $^1/_{10}$-norm.) Schwefelsäure verwendet. Jedesmal bevor eine Elektrode in eine neue Lösung gebracht wurde, wurde sie ca. 10 Sekunden tüchtig mit fliessendem, destilliertem Wasser abgespült.

Durch einen besondern Versuch hatten wir uns überzeugt, dass ein derartiges Abspülen für sich keine dauernde Änderung der E. K. verursacht. Die abgespülte Elektrode nahm nach 10—20 Minuten ihre frühere E. K. an.

7b. Das Oxydationspotential von Elektroden, die einige Zeit in verdünnte (ca. $^1/_{10}$-norm.) angesäuerte Hydroperoxydlösung getaucht hatten, war regelmässig dauernd gesunken, und zwar war die Abnahme um so grösser, je länger die Elektrode in die Hydroperoxydlösung getaucht hatte. Bei einstündiger Einwirkung betrug z. B. die Abnahme 20 Millivolt.

7c. Die Abnahme des Oxydationspotentials war unabhängig davon, ob die Elektrode nach dem Baden in der Hydroperoxydlösung einer längern Einwirkung einer angesäuerten Permanganatlösung unterworfen wurden oder nicht. Eine angesäuerte Permanganatlösung für sich gibt (siehe unten) eine bedeutend geringere Erniedrigung des Oxydationspotentials und hätte eine etwaige Hydroperoxydbeladung zerstören sollen.

7d. Auch die Wirkung einer elektrolytischen „Sauerstoff"beladung wurde durch ein nachfolgendes Bad von angesäuertem Permanganat nicht geändert. Die Abnahme des Oxydationspotentials betrug vor und nach dem Permanganatbad 36 Millivolt.

7e. Es wurden zwei Elektroden gleich lange Zeit (40 Sekunden) mit derselben Stromdichte (0·2 Amp.-cm^{-2}) anodisch in verdünnter Schwefelsäure mit, resp. ohne Zusatz von Permanganat behandelt. Die Erniedrigung der E. K. (33 Millivolt.) war in beiden Fällen die gleiche.

Auch hier wäre anzunehmen, dass in der permanganathaltigen Schwefelsäure sich keine oder eine nur viel geringere Hydroperoxydbeladung ausbilden kann als in der permanganatfreien.

8. Ebenfalls für das Nichtvorhandensein einer Hydroperoxydbeladung spricht der Umstand, dass die „Sauerstoffbeladung" auf rein chemischem Wege in Lösungen erzielt werden kann, in denen Hydroperoxyd in endlicher Menge nicht vorhanden sein kann. Ein viertelstündiges Baden in angesäuerter Permanganatlösung bringt z. B. eine dauernde Erniedrigung von rund 6 Millivolt. hervor, ein einstündiges von rund 10 Millivolt. Um die Ausbildung der Gasbeladung zu beschleunigen, wurde einigen der Permanganatlösungen etwas Ferrisalz zugesetzt, doch ohne dass hierdurch eine merkliche Änderung in der Wirkung der Permanganatlösung hervorgerufen wurde.

Angesäuerte Chromatlösungen brachten Erniedrigung hervor, die indes innerhalb der Fehlergrenzen fallen (2 Millivolt.).

8a. Für die Praxis wichtig ist die Frage, ob atmosphärische Luft und Ozonlösungen selbst die „Sauerstoffbeladung" hervorbringen könnten, da es ja häufig vorkam, dass die Elektroden aus einer Lösung durch die Luft in andere gebracht wurden.

Es stellte sich heraus, dass kurze (ca. 15 Sekunden) Berührung der feuchten, abgewaschenen Elektrode mit Luft keine merkliche Abnahme des Oxydationspotentials verursachte, dass dagegen eine längere Berührung (bis 20 Minuten) eine deutliche Abnahme (rund 6 Millivolt.) ergab.

8b. Analog dem obigen fanden wir, dass, wenn eine Platinelektrode längere Zeit in einer verdünntern oder konzentriertern Ozonlösung gebadet war und darauf — einerlei ob mit oder ohne Wasserspülung — rasch in die ursprüngliche Ozonlösung zurückgebracht wurde, keine dauernde Änderung der ursprünglichen E. K. eintrat. Ebenso nahmen Elektroden, die während des Verdünnens der Ozonlösung mit Schwefelsäure, resp. während des Konzentrierens (durch Zusatz konzentrierterer Ozonlösung) in der Lösung geblieben waren, sehr bald (beim Verdünnen sofort) ihre definitive E. K. an, die sich nicht merklich von der E. K. vorher in Eisenlösung gebadeter Elektroden unterschied. Wurde dagegen eine Elektrode, die man längere Zeit in die Ozonlösung getaucht hatte (ca. 15 Minuten, mit oder ohne vorangegangene Wasserspülung), an der Luft gelassen, so zeigte sie nach dem Wiedereintauchen in die Ozonlösung eine dauernde Abnahme des Oxydationspotentials von ca. 10—15 Millivolt.

9. Wir untersuchten ferner, von welchen Umständen der Betrag

der Sauerstoffbeladung abhängt, d. h. ob man eventuell die Sauerstoffbeladung dosieren kann. Es stellte sich heraus, dass wenn die elektrolytische Beladung in verdünnter Schwefelsäure ausgeführt wurde, die durchgegangene Elektrizitätsmenge für die Sauerstoffbeladung, d. h. für die Erniedrigung des Oxydationspotentials, massgebend war. Es wurden nämlich drei gleich grosse Elektroden (je 4 qcm Gesamtoberfläche) mit verschiedenen Stromstärken anodisch behandelt: die erste mit 2·6 Amp. 12 Sekunden, die zweite mit 0·8 Amp. 40 Sekunden, die dritte mit 0·3 Amp. 100 Sekunden. Alle drei ergaben die gleiche Abnahme des Oxydationspotentials von ca. 30 Millivolt.

9a. Wird dagegen die Sauerstoffbeladung in verdünnter Salpetersäure ausgeführt, so ist die Erniedrigung des Oxydationspotentials *ceteris paribus* weit geringer als in Schwefelsäure. Die Erniedrigung ist zudem nicht allein von der durchgegangenen Elektrizitätsmenge, sondern auch von der Stromdichte abhängig: je grösser die Stromdichte, um so geringer die Erniedrigung. Drei Elektroden wurden in $^1/_1$-norm. Salpetersäure anodisch behandelt: die erste 2·6 Amp. 12 Sekunden, die zweite 0·8 Amp. 40 Sekunden, die dritte 0·3 Amp. 110 Sekunden. Die erste zeigte eine Erniedrigung des Oxydationspotentials von nur 2, die zweite von ca. 16, die dritte von 22 Millivolt.

Dieser Unterschied im Verhalten im Vergleich zu Schwefelsäure kann auf zweierlei Art erklärt werden. Einerseits ist es möglich, dass bei anodischer Behandlung in Salpetersäure, besonders bei höhern Stromdichten, neben der Sauerstoffbeladung auch eine Ozonbeladung auftritt, denn der Ozongeruch ist bei der Elektrolyse von Salpetersäure *ceteris paribus* weit stärker als in Schwefelsäure, anderseits wäre es nicht undenkbar, dass die Potentialerniedrigung durch Beladung in Schwefelsäure mit der Bildung von Perschwefelsäure im Zusammenhang steht.

10. Durch einige Versuche überzeugten wir uns, dass die etwaige Bildung von Perschwefelsäure nicht die Ursache des verschiedenen Verhaltens sein kann. Eine Elektrode, die längere Zeit in angesäuerter gesättigter Kaliumpersulfatlösung gebadet war, ergab keine dauernde Erniedrigung des Oxydationspotentials. Auch Zusatz von Kaliumpersulfat zu der Ozonlösung verursachte keine merkliche Änderung des Oxydationspotentials[1]).

10a. Dass Perschwefelsäure keine Rolle spielt, geht aus der Tatsache hervor, dass die Sauerstoffbeladung auch in sulfat- und karbonatfreier (um Perkarbonatbildung auszuschliessen) Kali-, resp. Natronlauge

[1]) Vergl. Brand, loc. cit.

hervorgebracht werden kann. Bei einer 10 Sekunden langen Behandlung mit 0·6 Amp..ccm^{-2} betrug die Erniedrigung des Oxydationspotentials rund 25 Millivolt.

Aus allen angeführten Versuchen geht mit ziemlicher Sicherheit hervor, dass die Erniedrigung des Oxydationspotentials einer Sauerstoffbeladung zuzuschreiben ist, die, wie es scheint, nur sehr langsam durch Diffusion verschwindet. Eine Wasserstoffbeladung verschwindet an der Elektrodenoberfläche (infolge der Reaktion mit Ozon, resp. dem gelösten Sauerstoff) sehr rasch, und es stellt sich die normale, dem gelösten Sauerstoff entsprechende Sauerstoffbeladung von ca. einer Atmosphäre Partialdruck ein. Um die beobachtete (wenn auch geringe) Erhöhung des Oxydationspotentials durch vorangegangene Wasserstoffbeladung zu erklären, muss man annehmen, dass die Sauerstoffbeladung durch den aus dem Innern der Elektrode zunächst diffundierenden Wasserstoff auf einen etwas geringern Druck gehalten wird (im Vergleich zu Elektroden, die keinen Wasserstoff enthalten). Man muss ferner annehmen, dass unter den Versuchsbedingungen Platinwasserstoff mit Sauerstoff rascher reagiert als mit Ozon.

Für die Theorie der elektromotorischen Wirksamkeit des Ozons ist in jedem Fall der Umstand von Wichtigkeit, dass Sauerstoff (direkt oder indirekt) als ein primäres Produkt der elektrolytischen Reduktion von Ozon erscheint, denn nur dadurch ist die Tatsache erklärbar, dass durch Erhöhung der Sauerstoffkonzentration das Oxydationspotential des Ozons abnimmt und umgekehrt.

1b. Tiefe des Eintauchens, Einstellungsziel, Reproduzierbarkeit der E. K.

Besondere Versuche über den Einfluss partiellen Eintauchens wurden nicht gemacht. Die Erfahrungen, die wir im Laufe unserer Messungen gemacht hatten (vergl. z. B. 8a und 8b S. 213), wiesen indes darauf hin, dass es besser ist, die Elektroden stets ganz eingetaucht zu verwenden.

Die Einstellungszeit hängt von der Konzentration und Durchrührung der Ozonlösung ab. Bei dauerndem Rühren ist die definitive E. K. bis auf ca. 1 Millivolt. in ca. 5 Minuten erreicht. Bei nur zeitweiligem Rühren sind hierzu etwa 10 Minuten erforderlich. Ist eine Annäherung bis auf ca. 0·5 Millivolt an den definitiven Wert erwünscht, so ist die Zeit natürlich beträchtlich länger: bei zeitweisem Rühren sind hierzu z. B. über 30 Minuten erforderlich. Die Unveränderlichkeit

der E. K. beim Rühren ist in diesem Fall ein gutes Kriterium dafür, dass der Endwert erreicht ist.

Die Reproduzierbarkeit der E. K. einer gegebenen Ozonlösung ist eine gute. Mehrere gleichzeitig eintauchende Platinelektroden zeigten nach längerer Vorbehandlung mit Eisenlösung Unterschiede von höchstens 5 Millivolt. Meist betrug der grösste Unterschied weniger als 3 Millivolt., also die Abweichung vom Mittelwert nur etwa 1 Millivolt.

Kleine, konstante individuelle Verschiedenheiten der Elektroden sind unverkennbar: Häufig zeigt eine Elektrode während mehrerer Tage konstant ein etwas höheres oder niedrigeres Oxydationspotential als die andern Elektroden, ohne dass die Ursache ersichtlich wäre. Wie geringfügige Umstände übrigens auf die E. K. einen Einfluss haben, geht aus folgenden Beispielen hervor. Eine Elektrode wurde beim Herausnehmen aus der Eisenlösung zufällig mit dem Finger berührt. Trotzdem sie zuvor gut mit den beiden andern Elektroden übereingestimmt hatten, zeigte sie jetzt dauernd ein um 11 Millivolt niedrigeres Oxydationspotential. Sie wurde abgewaschen, ausgeglüht und für 20 Minuten in das Eisenbad gesteckt. Sie zeigte jetzt ein um ca. 7 Millivolt niedrigeres Oxydationspotential. Nachdem sie über Nacht im Eisenbad gestanden hatte, stimmte ihr Wert bis auf 1 Millivolt. mit den übrigen Elektroden überein.

Eine andere Elektrode zeigte einmal plötzlich eine Abnahme des Oxydationspotentials um 15 Millivolt und behielt auch weiterhin dauernd diese geringere E. K. Als mutmassliche Ursache erwies sich ein Sprung in der Einschmelzstelle des Elektrodenstiels in die mit Quecksilber gefüllte Glasröhre.

Der Sprung war so gering, dass er „vakuumdicht“ hielt, trotzdem aber wahrscheinlich genügend gross, um Spuren von Quecksilber auf die Elektrode gelangen zu lassen.

II. Einfluss der Ozon- und Wasserstoffionkonzentration auf die E. K.

Die Oxydationen durch Ozon verlaufen bekanntlich nach sehr verschiedenen Gleichungen. Ozon kann (wie man sich ausdrückt) sowohl mit einem, wie auch mit zwei und drei seiner Sauerstoffatome oxydierend wirken[1]).

Es würde dies folgenden Elektrodenvorgängen entsprechen:

1. $O_3 + 2(-F) \rightleftarrows O'' + O_2$, resp. $O_3 + 2H^{\cdot} + 2(-F) \rightleftarrows H_2O + O_2$.

[1]) Vergl die S. 223 näher besprochenen Arbeiten von Brodie, Brunck, Ladenburg.

2. $O_3 + 4(-F) \rightleftarrows O'' + {}^1/_2 O_2$, resp. $O_3 + 4H^{\cdot} + 4(-F) \rightleftarrows 2H_2O + {}^1/_2 O_2$.
3. $O_3 + 6(-F) \rightleftarrows 3O''$ „ $O_3 + 6H^{\cdot} + 6(-F) \rightleftarrows 3H_2O$.

Endlich sind Vorgänge denkbar, wo Ozon ebenso wie Hydroperoxyd durch Reduktion von Sauerstoff entsteht, also umgekehrt zu Sauerstoff oxydiert werden kann[1]). Der entsprechende Elektrodenvorgang würde lauten:

4. $O_3 + O'' + 2(+F) = 2O_2$ resp. $O_3 + H_2O + 2(+F) = 2H^{\cdot} + 2O_2$.

Die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration wäre in diesen vier Fällen durch folgende Formeln gegeben:

$$1.\quad \pi(Pt, O_3) - \pi(\text{Lösung}) = \pi_1 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{O_3 \times (H^{\cdot})^2}{O_2},$$

$$2.\quad „ \qquad „ \quad = \pi_2 + \frac{RT}{4F} \ln \frac{O_3 \times (H^{\cdot})^4}{\sqrt{O_2}},$$

$$3.\quad „ \qquad „ \quad = \pi_3 + \frac{RT}{6F} \ln O_3 \times (H^{\cdot})^6,$$

$$4.\quad „ \qquad „ \quad = \pi_4 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{O_3}{(H^{\cdot})^2 \times O_2^2}.$$

In den ersten drei Fällen müsste mit steigender Konzentration des Ozons und des Wasserstoffions das Oxydationspotential der Elektrode zunehmen (die Elektrode also zunehmend positiver oder kathodischer werden). Wenn dagegen Ozon nach Gleichung 4 reagiert, so müsste umgekehrt mit steigender Konzentration des Ozons und des Wasserstoffions das Oxydationspotential abnehmen, ähnlich wie dies von Haber und Grinberg[2]) für Hydroperoxyd gefunden wurde.

IIa. Orientierende Versuche.

Die Versuche wurden bis auf einen in der Weise durchgeführt, dass in die zu untersuchende Säurelösung, in welche die Platinelektrode tauchte, Ozon eingeleitet wurde. Von Zeit zu Zeit wurde die E. K. dieser Elektrode gegen eine Normalkalomelelektrode gemessen. Um

---

[1]) Vergl. Luther, Diese Zeitschr. **36**, 394 (1901). Die Bildung von Ozon bei der langsamen Oxydation von Phosphor kann formal nach diesem Schema, als Reduktion von Sauerstoff durch Phosphor zu Ozon aufgefasst werden. Die von Ostwald (Diese Zeitschr. **34**, 248, 1900) verlangte Koppelung würde hier — wie bei allen sonstigen Oxydations- und Reduktionsvorgängen — durch den Umstand gegeben sein, dass keine freien Ladungen auftreten. Also an Stelle der Koppelung durch einen Zwischenstoff (P_2O_8) Koppelung durch F's. Vergl. die Ausführungen Habers über Hydroperoxyd, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 441 (1901).

[2]) Zeitschr. f anorg. Chem. **18**, 37 (1898).

eine grössere Ozonkonzentration zu erzielen, wurde elektrolytischer ozonhaltiger Sauerstoff in einem Berthelotschen Ozonisator noch weiter ozonisiert. Fig. 3 zeigt das Schema der Versuchsanordnung.

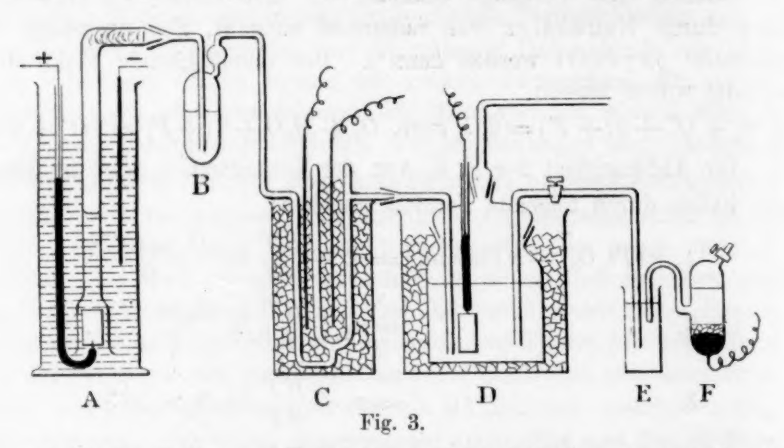


Fig. 3.

A ist das Gefäss zur Entwicklung elektrolytischen Sauerstoffs. Als Elektrolyt diente verdünnte Schwefelsäure nach Hoffmann (1 Volumen $H_2SO_4 + 5$ Volume H_2O). Die Kathode bestand aus Kupfer oder Blei, die Anode aus Platin oder Blei. Das Auffangerohr für Sauerstoff war oben mit Glaswolle gefüllt und mittels Schliff[1]) mit dem Schwefelsäuretrockengefäss *B* verbunden. Dieses war direkt an den Berthelotschen Ozonisator *C* angeblasen, der in einer Kältemischung stand. Der Ozonisator war mittels Schliff mit dem eigentlichen Elektrodengefäss *D* verbunden. Dasselbe war in Eis eingepackt und hatte einen eingeschliffenen Stopfen in den folgende Röhren eingeblasen waren: 1. das Ozonzuleitungsrohr; 2. ein mit Quecksilber gefülltes Glasrohr, in dessen unterm Ende der Elektrodenstiel eingeblasen war; 3. einen Tubus, in welchen mittels Schliffes das Ozonableitungsrohr eingesetzt war, und welches zur Entnahme von Flüssigkeitsproben diente; 4. das Verbindungsrohr mit der Normalelektrode. Dasselbe hatte einen (von Fett befreiten) Hahn, der während der Messung geschlossen blieb[2]). Das Verbindungsrohr war mit derselben Säure gefüllt und tauchte in das mit $^1/_1$-norm. *KCl* gefüllte Zwischengefäss *E*, in welches auch die Mündung der Normalelektrode *F* tauchte.

Bei der sehr geringen Geschwindigkeit, mit der sich Ozon in wäss-

---

[1]) Alle Schliffe waren von Fett befreit und mit Wasser oder konzentrierter Schwefelsäure gedichtet.

[2]) Vergl. Ostwald-Luther, Seite 378.

rigen Lösungen löst (s. w. u.) und der relativ grossen Einstellungsgeschwindigkeit der E.K. schien dies Verfahren, die E.K. während der Sättigung zu messen, berechtigt. Unmittelbar nach jeder Messung der E.K. wurden der Lösung mittels einer Pipette[1]) 20 ccm entnommen und zur Gehaltsbestimmung verwendet.

Die Bestimmung geschah durch Titration des aus neutralem Jodkalium ausgeschiedenen Jods mittels Thiosulfat. Da nach Brodie[2]), Brunck[3]) und Ladenburg[4]) die Jodausscheidung in saurer und neutraler Lösung verschieden ist, und nach Ladenburg die Resultate in saurer Lösung stark schwanken, wir aber gezwungen waren, in saurer Lösung zu titrieren, so hofften wir wenigstens, in sich übereinstimmende Resultate zu erhalten, wenn wir stets unter den gleichen Bedingungen titrierten. Es wurden die herauspipettierten 20 ccm sofort in überschüssige neutrale Jodkaliumlösung gebracht und die ausgeschiedene Jodmenge sofort mit verdünntem (ca. $^1/_{200}$-norm.) Thiosulfat titriert. Die Nachbläuung wurde nicht berücksichtigt.

Wie im Verlauf der spätern Versuche festgestellt wurde, müssen ganz bestimmte Vorsichtsmassregeln innegehalten werden, damit bei dieser Methode übereinstimmende, d. h. der Ozonkonzentration proportionale Angaben erhalten werden (näheres s. w. u.). Diese orientierenden Versuche geben daher nur ein angenähertes Bild vom elektromotorischen Verhalten des Ozons, und es ist unsicher, ob sie direkt mit den spätern genauern verglichen werden können.

Zum Verständnis der Tabellen sei folgendes bemerkt:

Die Temperatur der Ozonlösung betrug bei allen Versuchen ca. $+ 1^0$.

Die erste Spalte gibt die Konzentration der Ozonlösung ausgedrückt in Milliäquivalenten Jod, welche von einem Liter der Ozonlösung (unter den bei der Titration innegehaltenen Bedingungen) in Freiheit gesetzt werden.

Die zweite Spalte gibt die direkt gemessene E. K. $\pi(Pt, O_3) - \pi(Hg, KCl)$ der Kette:

[1]) Als Schutz diente ein Natronkalkröhrchen. Trotzdem haben wir genug Gelegenheit gehabt, Ozon zu riechen und zu schmecken. Sehr verdünntes Ozon riecht angenehm, wie frischer Schnee, mässig konzentriertes hat den charakteristischen Ozongeruch. Sehr konzentriertes, besonders in Lösungen, riecht mehr süsslich, etwa wie Chlorkalk (vergl. Bayer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 853. 1901), oder wie konzentrierte Schwefelsäure, die durch organischen Staub verunreinigt ist. Der Geschmack von Ozon erinnert sehr an den einer sehr verdünnten Permanganatlösung.

[2]) Phil. Trans. **162**, 435 (1872).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1835 (1900).

[4]) Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1184 (1901).

$$\underbrace{Pt \mid \text{saure Ozonlösung} \mid \text{Säure}}_{1^0} \mid \underbrace{\text{Säure} \mid {}^1/_1\text{-norm. } KCl,\ HgCl\,Hg}_{20^0}$$

Wegen der Unsicherheit, mit der die Berechnung der verschiedenen Potentialdifferenzen (Säure kalt — Säure warm; Säure — Chlorkaliumlösung) behaftet ist, sowie wegen der Unsicherheit, welche über die Wasserstoffionkonzentration der verwendeten Säuren herrscht, liessen sich die Versuche nur schlecht zur Berechnung des Einflusses der Wasserstoffionkonzentration auf die E. K. des Ozons verwenden.

Es wurden daher nachträglich die E. K. von Wasserstoffquecksilberketten:

$$\underbrace{PtH_2 \text{ (Atmosph.) Säure}}_{1^0} \mid \underbrace{\text{Säure} \mid {}^1/_1\text{-norm. } KCl, Hg}_{20^0}$$

gemessen. Es wurden hierbei stets zwei Wasserstoffelektroden gleichzeitig benutzt, von denen eine vor dem Versuch elektrolytisch mit Wasserstoff übersättigt war. Sehr reiner Wasserstoff, der ohne weitere Waschung verwendet werden konnte, wurde aus Wasser und amalgamiertem Aluminium[1]) hergestellt. Um Reduktionserscheinungen zu vermeiden, wurde an Stelle von Salpetersäure, wie sie bei den Ozonversuchen verwendet wurde, Salzsäure genommen. Es ist also die Ausnahme gemacht, dass bei gleicher Konzentration die beiden Säuren auch gleiche *H*-Ionkonzentration haben, und dass der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten von NO_3' und Cl' unwesentlich ist. Die Zahlenwerte der gefundenen E. K. sind in der ersten Tabelle angegeben.

Die dritte Spalte gibt die mit Hilfe der obigen Zahlen berechneten E. K. der Ketten: *Pt*, Ozon, Säure, H_2Pt bei ca. $+1^0$.

$\pi(Hg, {}^1/_1\text{-norm. } KCl)_{20^0} - \pi(Pt, H_2)_{1^0}$ in Volt.

	übersättigt	ungesättigt	Mittel
$^1/_1$-norm. HCl	0·3266	0·3262	+ 0·326
$^1/_{10}$-norm. HCl	0·3654	0·3644	+ 0·365
$^1/_1$-norm. H_2SO_4	0·3392	0·3390	+ 0·339
$^1/_{10}$-norm. H_2SO_4	0·3746	0·3746	+ 0·375

$^1/_1$-norm. H_2SO_4 (1 Mol = 2 Liter).

C	$\pi(Pt, O_3)_{1^0} - \pi(Hg, KCl)_{20^0}$.	$\pi(Pt, O_3)_{1^0} - \pi(Pt, H_2)_{1^0}$.
0·64	+ 1·293	+ 1·632
0·65	+ 1·299	+ 1·638
0·82	+ 1·308	+ 1·647
1·4	+ 1·321	+ 1·660
2·2	+ 1·337	+ 1·676
4·2	+ 1·354	+ 1·693

[1]) Bodenstein, Diese Zeitschr. **22**, 3 (1897).

Bei dem folgenden Versuch wurde eine konzentrierte Ozonlösung mit $^1/_1$-norm. H_2SO_4 verdünnt.

C	$\pi(Pt, O_3)_{1^0} - \pi(Hg, KCl)_{20^0}$.	$\pi(Pt, O_3)_{1^0} - \pi(Pt, H_2)_{1^0}$.
2·0	+ 1·329 Volt	+ 1·668
1·4	+ 1·309	+ 1·648
0·9	+ 1·299	+ 1·638
0·6	+ 1·275	+ 1·614
(0·3	+ 1·235	+ 1·574)
	$^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 (1 Mol = 20 Liter).	
1·1	+ 1·267	+ 1·642
1·8	+ 1·280	+ 1·655
2·3	+ 1·289	+ 1·664
3·3	+ 1·300	+ 1·675
4·3	+ 1·311	+ 1·686
4·0	+ 1·311	+ 1·686
0·8	+ 1·253	+ 1·628
2·0	+ 1·291	+ 1·666
2·4	+ 1·296	+ 1·671
3·5	+ 1·302	+ 1·677
4·2	+ 1·316	+ 1·691
	$^1/_{10}$-norm. HNO_3 (1 Mol = 10 Liter).	
0·8	+ 1·250	+ 1·615
1·6	+ 1·285	+ 1·650
2·4	+ 1·295	+ 1·660
3·6	+ 1·316	+ 1·681
4·4	+ 1·323	+ 1·688
4·2	+ 1·323	+ 1·688
0·7	+ 1·261	+ 1·626
1·8	+ 1·290	+ 1·655
2·9	+ 1·309	+ 1·674
3·2	+ 1·317	+ 1·682
3·6	+ 1·315	+ 1·680
0·8	+ 1·248	+ 1·613
1·3	+ 1·279	+ 1·644
2·2	+ 1·300	+ 1·665
3·6	+ 1·313	+ 1·678
4·3	+ 1·317	+ 1·682
4·0	+ 1·311	+ 1·676
	H_3PO_4 (1 Mol = 2 Liter).	
0·5	+ 1·249	
1·3	+ 1·282	
1·7	+ 1·293	
2·7	+ 1·301	
3·3	+ 1·306	

In Figur 4 sind die Resultate der Messungen an Schwefelsäure und Salpetersäure in Koordinaten eingetragen. Als Abscissen sind die Logarithmen der Konzentration, als Ordinaten die E. K. der Ozon-Wasserstoffelemente eingetragen. Die Messungen an $^1/_1$-norm. H_2SO_4 sind durch Dreiecke, die an $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 durch Vierecke, die an $^1/_{10}$-norm. HNO_3 durch Kreise gekennzeichnet.

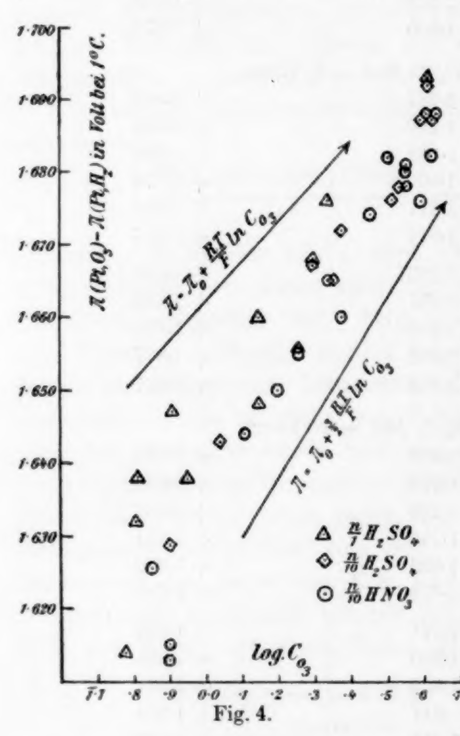


Fig. 4.

Die Fig. zeigt zunächst, dass die einzelnen Versuche nicht sehr gut untereinander übereinstimmen. Indes sind keinerlei systematische Unterschiede zwischen den Kurven in verschiedenen konzentrierten H-Ionlösungen zu konstatieren. Daraus folgt, dass die E. K. der Kette Pt | Ozon | Säure | Pt, H_2 unabhängig von der H-Ionkonzentration ist, d. h. dass die E. K. $\pi(Pt, O_3) - \pi$(Lösung) sich durch die Formel darstellen lässt:

$$\pi(Pt, O_3) - \pi(\text{Lösung}) = A + \frac{RT}{F} \ln C_H.$$

Für die Bestimmung der Abhängigkeit der E. K. von der Ozonkonzentration sind die Messungen offenbar nicht genau genug. Aus der Tatsache, dass die Punkte mehr oder minder auf einer Geraden liegen, ergibt sich, dass die E. K. proportional dem Logarithmus irgend welcher Potenz der Ozonkonzentration wächst, und zwar liegt diese Potenz zwischen 1·5 und 1. Dies geht am einfachsten aus der Betrachtung der beiden Hilfslinien der Figur hervor. Dieselben geben die Richtung der Kurve an, welche sie haben musste, wenn die E. K. einmal durch:

$$\pi_{\text{Ozon}} - \pi_{\text{Flüss.}} = B + \frac{RT}{F} \cdot \frac{3}{2} \ln C_{\text{Ozon}},$$

das andere Mal durch:

$$\pi_{\text{Ozon}} - \pi_{\text{Flüss.}} = B_1 + \frac{RT}{F} \cdot \ln C_{\text{Ozon}}$$

ausgedrückt werden könnte.

Die Vorversuche führen also zu folgender Formel für die Abhängigkeit der E. K. von der Ozon- und *H*-Ionkonzentration:

$$\pi_{\text{Ozon}} - \pi_{\text{Lös.}} = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3} \times C_H, \text{ resp. } \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3}^{3/2} \times C_H.$$

Die Entscheidung zwischen diesen beiden Formeln wurde durch genauere sorgfältig ausgeführte Versuche zu Gunsten der erstern getroffen. Als hauptsächlichste Quelle der Unsicherheit erwies sich die Gehaltsbestimmung der sauern Ozonlösungen, und es soll daher zunächst auf diesen Punkt etwas näher eingegangen werden.

Immerhin ergeben schon die Vorversuche das positive Resultat, dass für das elektromotorische Verhalten sicher keine der S. 217 angeführten theoretischen Formeln gültig ist.

2b. Titration des Ozons in saurer Lösung.

Die Tatsache, dass Ozon je nach den Umständen in sehr verschiedener Weise reagieren kann, wurde in umfassender Weise zuerst durch die sorgfältige Arbeit von Brodie[1]) festgestellt, nachdem schon vorher durch Soret[2]) und Meissner[3]) einzelne Beispiele für diese Erscheinung beigebracht waren.

Da Resultate der Brodieschen Untersuchung in den gebräuchlichsten Nachschlagewerken[4]) gar nicht oder nur sehr unvollständig erwähnt sind, und da sich auch in den neuern Arbeiten über denselben Gegenstand[5]) kein Hinweis auf Brodie findet, so mögen bei der Wichtigkeit der Angelegenheit nicht bloss für die Titration des Ozons, sondern auch für die Theorie der Oxydationswirkungen des Ozons hier kurz die Resultate der Brodieschen Arbeit mitgeteilt werden.

Brodie stellt zunächst fest, dass Ozon bequem in gläsernen Gasometern über konzentrierter Schwefelsäure aufbewahrt und volumetrisch gemessen werden kann. Auf diese Weise konnte er sehr genau die Volumenänderung, welche bei den Änderungen, die Ozon unter verschiedenen Umständen erleidet, bestimmen.

Er fand hierbei, dass die Gleichung, nach welcher Ozon reagiert, sehr verschieden sein kann, dass aber die Molekularkoeffizienten der verschiedenen Reaktionsschemata im allgemeinen in einfachen, rationalen Verhältnissen stehen.

---

[1]) Phil. Trans. **162**, 435 (1872). [2]) Lieb. Ann. **130**, 54 (1864); **138**, 45 (1866).

[3]) Untersuchungen über den Sauerstoff 1869.

[4]) Jahresberichte 1872; Graham-Otto; Gmelin-Kraut; Dammer; Fehlings Handwörterbuch der Chemie; Engler, Über Ozon.

[5]) Brunck, loc. cit. — Ladenburg, loc. cit.

Die Gehaltsbestimmung der Ozonsauerstoffgemenge wurde stets durch Titration (nach vorangegangenem Ansäuern) des aus neutraler Jodkaliumlösung ausgeschiedenen Jods ausgeführt, weil diese Reaktion sich als vollkommen störungsfrei erwies und stets übereinstimmende Resultate ergab[1]).

In der folgenden Tabelle sind die Resultate Brodies kurz zusammengestellt.

Im Abschnitt C steht in Spalte 1 der Stoff, mit dem Ozon in Berührung gebracht wurde; in Spalte 2 die Anzahl der Sauerstoffäquivalente (O), die pro Mol. Ozon (O_3) in Reaktion treten; in Spalte 3 die Anzahl der Versuche und in 4 die Temperatur.

A. Indifferent sind: Gold, Aluminium, Na_2CO_3-Lösung beliebiger Konzentration (? L. u. I.).

B. Katalysierend wirken: Erhitzen, metallisches Silber[2]), MnO_x, KOH gelöst.

C. Reduktion (Schema: $O_3 + 2F$).

KJ, neutral, bei beliebiger Konzentr. und Temp.	1	1	
Kupfer (metallisches)	ca. 1	1	18°
$HgNO_3$	ca. 1	2	18°
$H_2O_2 + Na_2CO_3$, resp. $+ NaHCO_3$	$1{\cdot}06 \pm 0{\cdot}04$	7	18°
$FeCl_2$, resp. $FeSO_4$ (neutral?)	ca. 1	3	18°
Schema: ($O_3 + 4F$).			
HJ, konzentriert[3]), ($^8/_1$- bis $^1/_2$-norm.)	$1{\cdot}99 \pm 0{\cdot}02$[4])	33	18°
(HJ, verdünnt[5]) ($^1/_3$- bis $^1/_2$-norm.)	ca. 1·5 (1·4—1·7)	7	18°)
HJ, konzentriert $^8/_1$-norm.	ca. 1·9	2	55°
$Na_2S_2O_3$ + konzentriert[6]). Na_2CO_3	$2{\cdot}03 \pm 0{\cdot}04$	22	0° und 14°
Baryumpolysulfid[7])	2·04	6	0°
Natriumpolysulfid[7])	2·13	11	0°
Schema: ($O_3 + 5F$) (?).			
HJ, konzentriert, $^8/_1$-norm.[6])	2·4	5	0°
$NaHS$, konzentriert[7])	2·5	5	20°

---

[1]) Vgl. Babo und Claus, Lieb. Ann. Suppl.-Bd. II, 297 (1863). — Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1835 (1900).

[2]) ca. 10% des Ozons werden zur Bildung von Ag_2O_2 verbraucht.

[3]) Korrektion wegen Oxydation durch Sauerstoff ist angebracht.

[4]) Meissner, Untersuchung über den Sauerstoff, S. 95, findet 2·02.

[5]) Die Zahlen für die verdünntesten Lösungen sind nicht berücksichtigt, weil die Gesamtmenge von HJ unzureichend war.

[6]) Korrektion wegen Oxydation durch Sauerstoff angebracht.

[7]) Korrektion wegen Oxydation durch Sauerstoff nicht angebracht. Die Baryumpolysulfidlösung schied Schwefel ab.

($NaHS$, sehr verdünnt[1])	2·2	1)	
BaS[1])	2·45	2	
K_2S[1])	2·6	1	
Schema ($O_3 + 6F$).			
$Na_2S_2O_3$, neutral[2])	3·02 ± 0·01	17	0° und 18°
$Na_2S_2O_3$ + verdünnt Na_2CO_3	3·02 ± 0·01	10	0° und 18°
Terpentinöl[3])	3·02 ± 0·03[4])	8	0° und 10°
$SnCl_2$, konzentriert + HCl[5])	3·4	5	0°
$SnCl_2$ verdünnt + HCl	3·1	2	0°

Die Reaktion zwischen gasförmigem Ozon und saurer Jodkaliumlösung ist nach Brodie ziemlich bedeutenden Störungen unterworfen: der wahrscheinliche Fehler der Einzelbestimmung beträgt ± 6%. Einen ähnlichen Fehler findet auch Ladenburg (l. c.), während Brunck (l. c.) die Reaktion zwischen Ozon und saurer Jodkaliumlösung für glatt hält[6]).

Nach Brodie ist das Reaktionsschema sehr wesentlich von der HJ-Konzentration abhängig, doch ist dies möglicherweise auf den Umstand zu schieben, dass in den konzentrierteren Lösungen die nachträgliche Jodausscheidung beim Beginn der Titration bereits praktisch zu Ende war, während sie in den Versuchen mit verdünntern Lösungen nur zum geringen Teil abgelaufen war. Brodie erwähnt übrigens nirgends diese „Nachbläuung", und es scheint daher, dass erst durch die Untersuchungen von Brunck (l. c.) und Ladenburg (l. c.) erwiesen ist, dass diese nachträgliche Jodausscheidung einen relativ bedeutenden Anteil der gesamten ausgeschiedenen Jodmenge ausmacht.

Für die Titration von Ozon in saurer Lösung mit KJ ist daher nach den Versuchen von Brodie und Ladenburg keine zu grosse Genauigkeit zu erwarten[7]). Es darf indes nicht vergessen werden, dass Brodie und Ladenburg mit gasförmigem Ozon arbeiteten, welcher relativ langsam durch die saure Jodidlösung geleitet wurde, während

[1]) Siehe Anm. [7]) auf voriger Seite.
[2]) Die Lösung war zum Schluss „stark sauer" (?).
[3]) Dampfdruck in Betracht gezogen.
[4]) Soret fand als Mittel seiner ersten fünf Versuche 3·4, aus fernern sieben Versuchen 2·8.
[5]) Oxydation durch Sauerstoff berücksichtigt. Korrektur unsicher.
[6]) Vergl. Ladenburg, Ber. d. d. chem. Ges. 33, 2282 (1900).
[7]) Die Titration mit $FeSO_4$ ist bei kleinen Ozonkonzentrationen, wegen der geringern Empfindlichkeit des Endpunktes nicht vorzuziehen. Über die Titration mit As_2O_3 fanden wir in der Literatur keine genauen Angaben. Beides sind zudem Restmethoden.

wir mit Ozonlösungen arbeiteten, bei denen *a priori* grössere Regelmässigkeit zu erwarten war.

Es fragt sich zunächst, was vorteilhafter ist: die erste Jodausscheidung als Mass für die Ozonkonzentration zu wählen oder die gesamte (einschliesslich der nachträglichen Jodausscheidung). Im erstern Falle läuft man Gefahr, dass durch Hineinspielen der Nachbläuung in die erste Titration der Verbrauch an Thiosulfat zu gross ausfällt. Im letztern Falle muss man dagegen einige Zeit mit der Titration warten, und während dieser Zeit kann auch der gelöste und aus Ozon entstandene Sauerstoff mit Jodion reagieren. Unter der Voraussetzung, dass der Stoff, welcher die Nachbläuung bedingt, wirklich Hydroperoxyd ist — und auch unsere Versuche sprechen indirekt für diese Annahme[1]) —, erhält man einige praktische Winke. Eine Abkürzung der Nachbläuungszeit durch Erhöhung der Jodidkonzentration führt nicht zum Ziel, denn hierdurch wird zwar die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Hydroperoxyd und Jodion erhöht, aber in demselben Verhältnis auch die Reaktionsgeschwindigkeit des gelösten Sauerstoffs mit Jodion, wie einige besonders angestellte Versuche zeigten. Der prozentische Fehler bleibt also derselbe.

Auch durch Zusatz von Katalysatoren (vergl. Brode, Diese Zeitschr., **37**, 257, 1901) scheint man das Verhältnis der beiden Reaktionen nicht ändern zu können, da, wie es scheint, alle Katalysatoren, welche die Reaktion $H_2O_2 + J'$ beschleunigen, dasselbe auch gegenüber der Reaktion $O_2 + J'$ tun.

Mehr Aussicht bietet die Änderung der H-Ionkonzentration. Denn während die Reaktion $H_2O_2 + J'$ relativ unempfindlich gegen Änderungen der H-Ionkonzentration ist (Brode, l. c.), ergaben unsere Handversuche, dass die Reaktionsgeschwindigkeit $O_2 + J'$ proportional der H-Ionkonzentration zu verlaufen scheint, so dass die Reaktionsgeschwindigkeit in sehr geringen H-Ionkonzentrationen (Überschuss von Natriumacetat) praktisch gleich Null wird.

Durch Erhöhung der Jodidkonzentration bei gleichzeitiger Anwesenheit von viel Natriumacetat kann also die Geschwindigkeit der Folgereaktion sehr vergrössert werden, ohne dass der gelöste Sauerstoff messbare Störungen verursacht. Indes wird durch Zusatz von Natriumacetat zur Jodlösung die erste Jodausscheidung durch Ozon schwankend.

Wollte man also die gesamte Jodausscheidung bestimmen, so müsste man zunächst die Ozonlösung zu der Jodkaliumlösung fügen, dann Na-

[1]) Vergl. dagegen Garzarolli-Thurnlackh, Wien. Monatsh. **22**, **955** (1901).

triumacetat hinzusetzen und dann nach einiger Zeit titrieren. Wir zogen es der Einfachheit wegen vor, die erste Jodausscheidung zu bestimmen.

Um übereinstimmende und der Ozonkonzentration proportionale Zahlen zu erhalten muss die Konzentration der Jodkaliumlösung einen bestimmten maximalen Betrag haben, der sich durch folgende Überlegungen annähernd angeben lässt. Aus den Messungen von Brode (l. c.) über die Geschwindigkeit der Reaktion $H_2O_2 + J'$ lässt sich berechnen, dass bei Zimmertemperatur und mittlerer Säurekonzentration der durch überschüssiges Jodion pro Minute reduzierte Bruchteil des vorhandenen Wasserstoffperoxyds numerisch annähernd gleich der Jodionkonzentration (Äquivalent pro Liter) ist[1]).

Vom Momente des Vermischens der Ozonlösung mit der Jodkaliumlösung bis zur Beendigung der Titration vergehen etwa 1—2 Minuten. Sollen in dieser Zeit nicht mehr als etwa 2% des entstandenen Hydroperoxyds reagiert haben, so muss die Jodionkonzentration im Gemenge nicht mehr als etwa 100-norm. sein. Wir nahmen daher bei den genauen Versuchen stets 10 ccm einer $^1/_{50}$-norm. KJ-Lösung, während die Menge der Ozonlösung meist 20 ccm betrug. Die Konzentration des Jodions im Gemenge betrug also höchstens $^1/_{150}$-norm. Diese Menge reichte in allen Fällen aus, um das hineingebrachte Ozon zu reduzieren; die Konzentration war anderseits so klein, dass während der Titration keine merklichen Fehler durch Hineinspielen der Nachbläuung zu befürchten waren. Es darf nicht vergessen werden, dass die wirkliche Konzentration des Jodions noch kleiner war, da ein Teil durch Ozon oxydiert und hierdurch ein anderer Teil durch das ausgeschiedene Jod gebunden wird. Zur Sicherheit noch verdünntere Jodkaliumlösungen zu verwenden, ist nicht ratsam, da dann grössere Volume angewandt werden müssen, und hierbei die Gefahr wächst, dass durch die in jedem destillierten Wasser vorhandenen organischen Stoffe reduzierend auf das Ozon wirken. Ebenfalls nicht ratsam scheint es zu sein, die Jodkaliumlösung angesäuert zu verwenden, weil hierbei — nach einigen Handversuchen — die Resultate weniger konstant werden. Ebenso gibt das Hinzufügen von neutraler Jodkaliumlösung zu der angesäuerten Ozonlösung schwankendere Resultate als die umgekehrte Reihenfolge des Vermischens.

[1]) Einige gelegentliche Messungen über die Geschwindigkeit der Nachbläuung ergeben eine angenäherte Übereinstimmung mit den aus den Brodieschen Zahlen berechneten Werten. Es ist dies der Seite 226 erwähnte indirekte Wahrscheinlichkeitsgrund dafür, dass der „nachbläuende“ Stoff H_2O_2 ist.

Das Titrationsverfahren bei den genauern Bestimmungen bestand daher in folgendem. Es wurde die abgemessene Menge der Ozonlösung mittels einer rasch ablaufenden Pipette in 10 ccm einer $^1/_{50}$-norm. Jodkaliumlösung hineingebracht, umgerührt, mit etwas Stärke versetzt und unmittelbar darauf rasch mit einer $^1/_{200}$-norm. Thiosulfatlösung auf farblos titriert. Von der verbrauchten Thiosulfatmenge wurde konstant 0·2 ccm abgezogen. Es ist dies der durch eine Reihe blinder Versuche ermittelte Betrag des „Übertitrierens“ bei raschem Titrieren auf farblos. Es wurden meist 20, resp. 25 ccm der Ozonlösung in der obigen Weise titriert, bei verdünntern Ozonlösungen entsprechend mehr: 50 ccm, auch 100 ccm.

Von den zahlreichen Titrationen geben wir in den folgenden Tabellen nur die, welche sich auf die Prüfung der Brauchbarkeit der angewandten Methode und auf die Bestimmung des Faktors zur Berechnung der absoluten Ozonkonzentration beziehen.

I. 20 ccm einer Lösung von Ozon in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 wurden hinzugefügt zu:

1. 10 ccm $^1/_{50}$-norm. KJ, sofort mit $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$ titriert $= 11·4\ (-0·2) = 11·2$ ccm
2. Ganz wie 1. $= 11·3\ (-0·2) = 11·1$ ccm
3. 30 ccm $^1/_{150}$-norm. KJ $= 11·1\ (-0·2) = 10·9$ ccm
4. 20 ccm $^1/_{200}$-norm. $FeSO_4$, schwach angesäuert. Nach 30 Min. mit $^1/_{200}$-n. Permanganat zurücktitriert. Verbrauch 12·5 ccm, also oxydiert $20-12·5 = 7·5$ ccm
5. Ganz wie 4. $= 7·5$ ccm
6. Ganz wie .. $11·2\ (-0·2) = 11·0$ ccm

II. 20 ccm einer Ozonlösung in $^1/_{100}$-norm. H_2SO_4 wurden hinzugefügt zu:

1. 10 ccm $^1/_{50}$-norm. KJ, sofort mit $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$ titriert $= 8·6\ (-0·2) = 8·4$ ccm
2. 20 ccm $^1/_{100}$-norm. H_2SO_4[1]; 25 ccm hiervon wurden zu 10 ccm $^1/_{50}$-norm. KJ gefügt und sofort titriert $= 5·4\ (-0·2) = 5·2$ ccm $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$. Das gesamte Ozon $= \frac{5·2 \times 40}{25} = 8·3$ ccm
3. 50 ccm $^1/_{120}$-norm. H_2SO_4. Hiervon 50 ccm zu 10 ccm $^1/_{50}$-n. KJ. Sofort titriert $= 6·0\ (-0·2) = 5·8$ ccm $^1/_{200}$-n. $Na_2S_2O_3$. Das gesamte Ozon entspricht $= \frac{5·8 \times 70}{50} = 8·1$ ccm
4. 20 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4; 25 ccm hiervon titriert $= 5·4\ (-0·2) = 5·2$ ccm $^1/_{200}$-norm. $Na_2S_2O_3$. Das gesamte Ozon $= \frac{5·2 \times 40}{25} = 8·3$ ccm

---

[1]) Hier, wie bei den übrigen Verdünnungsversuchen wurde zum Verdünnen „sterilisierte“ Säure verwendet, die durch Stehen mit etwas Ozon von den reduzierbaren Verunreinigungen befreit war. Der Überschuss von Ozon wurde durch Erwärmen oder einen wattefiltrierten Luftstrom entfernt.

5. 20 ccm $^1/_{200}$-norm. $FeSO_4$, schwach angesäuert. Nach 30 Min. mit $^1/_{200}$-norm. $KMnO_4$ zurücktitriert = 14·6 ccm $^1/_{200}$-norm. $KMnO_4$. Oxydiert 20·0—14·6 = 5·4 ccm
6. Wie 1. = 8·3 (+ 0·2) = 8·1 ccm

III. 20 ccm einer neutralen Ozonlösung wurden hinzugefügt zu:
1. 10 ccm $^1/_{50}$-norm. KJ; darauf mit 10 ccm $^1/_{10}$-n. H_2SO_4 versetzt und vorsichtig mit $^1/_{200}$-n. $Na_2S_2O_3$ auf farblos titriert = 6·3 ccm
2. 20 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4; hiervon 25 ccm sofort titriert = 6·0 (— 0·2) = 5·8 $^1/_{200}$-n. $Na_2S_2O_3$. Gesamtes Ozon = $\frac{5{\cdot}8 \times 40}{25}$ = 9·3 ccm
3. 20 ccm $^1/_{200}$-norm. $FeSO_4$ (+ 10 ccm $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4). Zum Zurücktitrieren nach 30 Min. verbraucht 13·8 ccm $^1/_{200}$-norm. $KMnO_4$. Oxydiertes Ferrosalz = 20·0—13·8 = 6·2 ccm
4. 20 ccm $^1/_1$-norm. H_2SO_4; hiervon 25 ccm zu 20 ccm $^1/_{200}$-norm. $FeSO_4$. Oxydiertes Eisen (nach 30 Min.) = 3·7 ccm $^1/_{200}$-n. $KMnO_4$. Dem gesamten Ozon entsprechen = $\frac{3{\cdot}7 \times 40}{25}$ = 5·9 ccm
5. Wie 1. = 6·1 ccm

Aus dem Vergleich der Versuche I(1), I(2), I(6), ferner II(1), II(6) ergibt sich, dass die Titration verschiedener Proben derselben sauren Ozonlösung übereinstimmende Werte ergibt, und zwar, wie I(3) zeigt, spielt hierbei die *KJ*-Konzentration keine Rolle. Aus dem Vergleich der Versuche II(2) und II(4) sieht man, dass bei den verwendeten Säurekonzentrationen diese letztern keine Rolle spielen. Aus den Versuchen II(1), II(2), II(3) sieht man, dass die ausgeschiedenen Jodmengen proportional der Ozonmenge (unabhängig von der Konzentration) sind. Der Vergleich der Versuche II(4 und 5), II(5), III(1, 3, 4, 5) mit den übrigen der entsprechenden Reihen zeigt endlich, dass die Oxydationswirkung einer sauern Ozonlösung auf neutrale Jodkaliumlösung sehr genau um 50% grösser ist als die Oxydationswirkung der gleichen Ozonmenge in neutraler Lösung auf neutrale Jodkaliumlösung, oder in saurer oder neutraler Lösung auf angesäuerte Ferrosulfatlösung.

Aus den Versuchen von Babo und Claus, Brodie, Ladenburg, ergibt sich, dass gasförmiges Ozon in den beiden letztern Fällen derart oxydiert, dass jedes Mol. Ozon zwei Äquivalente Jodid, resp. Ferrosalz oxydiert.

Macht man die sehr naheliegende Annahme, dass auch für neutrale Ozonlösungen das gleiche Oxydationsschema gilt, so würde sich ergeben, dass Ozon in saurer Lösung aus neutraler Jodkaliumlösung pro Mol. drei Äquivalente Jod ausscheidet. Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass unsere vorläufigen Versuche über die Nach-

bläuung zu dem Resultate führen, dass bei der „Nachbläuung" ein Äquivalent Jod pro Mol. Ozon ausgeschieden wird. Auf diesen Punkt kommen wir weiter unten zurück.

Es sei ferner hervorgehoben, dass die Bildung von „Wasserstoffsuperoxyd keineswegs regelmässig bei der Reduktion von Ozon in saurer Lösung auftritt: bei der Reduktion durch Ferrosalz bleibt sie z. B. aus[1]).

2c. Genauere Bestimmungen der E. K. als Funktion der Ozon- und Wasserstoffionkonzentration.

Da aus den Versuchen hervorging, dass verschiedene Säuren keine individuellen Verschiedenheiten zeigen, so schien es genügend, nur zwei verschiedene Säuren, dafür aber möglichst sorgfältig, zu untersuchen. Es wurden nur Messungen in $^1/_1$-norm. HNO_3 und $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 gemacht, deren Wasserstoffionkonzentration im Verhältnis von etwa 12 : 1 steht.

Um von der Einstellungsgeschwindigkeit der Elektroden möglichst unabhängig zu sein, wurde nicht während des Durchleitens von Ozon gemessen, sondern in einem besondern Gefäss. Dieses Gefäss von ca. 300 ccm Inhalt war in Eis eingepackt und war während der Messung offen. Der Ozonverlust ist trotzdem in der Zeit, welche zur Einstellung der Elektroden erforderlich war (ca. 30′), so klein, dass er keine Rolle spielt. Indes wurde die Gehaltsbestimmung stets erst dann ausgeführt, wenn die Elektroden konstante E. K. angenommen hatten. Jede Elektrode war 1×2 qcm gross. Fig. 5 zeigt das Schema der Messzelle. Es wurden stets drei unabhängige Elektroden gleichzeitig gemessen. Die Elektroden tauchten vollkommen ein und wurden nur von Zeit zu Zeit energisch bewegt. Als Zeichen dafür, dass die definitive E. K. erreicht war, wurde die Erscheinung angesehen, dass die E. K. sich nicht änderte, einerlei, ob die Elektrode 5 Minuten lang unbewegt gewesen war, oder ob sie $^1/_2$ Minute kräftig bewegt wurde. Hierzu waren durchschnittlich 30 Minuten erforderlich.

Im Laufe einer Versuchsreihe wurde von den drei Elektroden stets eine ohne jede Vorbehandlung in die nächstfolgende Lösung gebracht, während die beiden andern stets zwischen je zwei Versuchen 15 Minuten in die saure Ferro-Ferrilösung tauchten und vor dem Einbringen in die Ozonlösung gewöhnlich mit destilliertem Wasser abgespült wurden

Die Sättigung der Säuren mit Ozon wurde in einer (etwas modifizierten) Walterschen Waschflasche von ca. 400 ccm Inhalt vorgenommen, die in Eis stand.

[1]) Vergl. Garzarolli-Thurnlackh, Wiener Monatsberichte **22**, 955 (1901).

Die Sättigung mit Ozon ist ein ausserordentlich langsamer Vorgang. Um ihn zu beschleunigen, und auch um grössere Ozonkonzentrationen zu erzielen, modifizierten wir den Berthelotschen Ozonisator im Sinne der Vorschläge von Shenstone und Priest[1]) (dünnes Glas, geringere Dicke der Sauerstoffschicht) und wählten auch die Oberfläche kleiner, so dass sich der Ozonisator mehr dem Baboschen, resp. Houzeauschen nähert (vergl. Fig. 6). Nach der Intensität des Leuchtens und den maximalen erreichten elektromotorischen Kräften zu urteilen, war er (wenigstens für das von uns verwendete Induktorium) viel wirksamer als der Berthelotsche Ozonisator.

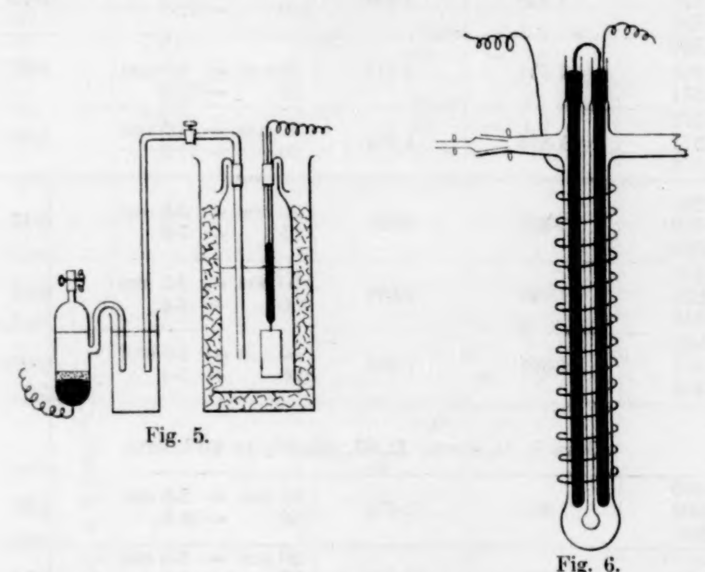


Fig. 5.

Fig. 6.

Zum bessern Verständnis der folgenden Tabellen sei gesagt, dass die erste Spalte die direkt gemessenen E. K. der drei Ozonelektroden gegen die Normalkalomelelektrode enthält. Die dritte Spalte enthält die mittels der Zahlen (S. 220) berechneten E. K. der Ozon-Wasserstoffelemente (bei ca. 1°). In der vierten Spalte ist der direkt gefundene Thiosulfatverbrauch angegeben. Bei der Berechnung der fünften Spalte ist von den direkt gefundenen Zahlen konstant 0·2 ccm abgezogen. Die fünfte Spalte ist unter der Voraussetzung berechnet, dass bei den Titrationsbedingungen ein Mol. Ozon drei Äquivalente Jod ausscheidet (vergl. S. 229).

---

[1]) Journ. Chem. Soc. **63**, **952** (**1893**).

Versuche, die an verschiedenen Tagen angestellt wurden, sind durch einen Doppelstrich getrennt. Die Versuche sind in chronologischer Reihenfolge angeführt.

$\pi(Pt, O_3) - \pi$ (Hg, $^1/_1$-n. KCl) in Volt	Mittel in Volt	$\pi(Pt, O_3) - \pi(Pt, H_2)$ Volt bei $+1°$	Titration ccm $^1/_{200}$-n. $Na_2S_2O_3$	Ozonkonzentration Millimol pro Liter
Ozon in $^1/_1$-norm. HNO_3.				
1·328 1·330 1·326	1·328	1·654	50 ccm = 5·4 ccm 100 = 10·8	0·18
1·349 1·353 1·351	1·351	1·677	20 ccm = 4·9 ccm 50 = 12·2	0·40
1·376 1·377 1·376	1·376	1·702	20 ccm = 11·5 ccm 20 = 11·3	0·95
1·360 1·360 1·359	1·360	1·686	20 ccm = 5·5 ccm 25 = 7·2	0·47
1·321 1·320 1·319	1·320	1·646	50 ccm = 3·1 ccm 100 = 6·4	0·10
1·302 1·301 1·300	1·301	1·627	50 ccm = 1·9 ccm 100 = 3·4	0·053
Ozon in $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 (H_2SO_4 in 20 Litern).				
1·300 1·302 1·300	1·301	1·676	25 ccm = 5·3 ccm 50 = 10·4	0·37
— [1] 1·308 1·309	1·308	1·683	20 ccm = 6·6 ccm 25 = 8·3 50 = 16·4	0·54
1·326 1·329 1·329	1·328	1·703 [2]	20 ccm = 14·4 ccm 20 = 14·4	1·18
1·308 1·309 1·308	1·308	1·683	20 ccm = 6·4 ccm 25 = 7·8	0·51
1·295 1·295 1·295	1·295	1·670	25 ccm = 4·2 ccm 50 = 8·3	0·27

[1]) Elektrode 1 hatte längere Zeit an freier Luft gestanden; sie zeigte eine ganz abweichende E. K.; vgl. Seite 213. Sie wurde für 15 Min. in Eisenlösung gebadet.

[2]) Der höchste von Gräfenberg (loc. cit.) erreichte Wert betrug (bei Zimmertemperatur?) 1·65 Volt.

π (*Pt*, O_3) — π (*Hg*, $^1/_1$-n. *KCl*) in Volt	Mittel in Volt	π (*Pt*, O_3) — — π (*Pt*, H_2) Volt bei + 1°	Titration ccm $^1/_{200}$-n. $Na_2S_2O_3$	Ozonkonzentration Millimol pro Liter
1·272 1·273 — [1])	1·273	1·648	50 ccm = 3·6 ccm 50 = 3·5	0·11
1·314 1·316 —	1·315	1·690	20 ccm = 8·3 ccm 50 = 20·5	0·68
1·323 1·323 1·320	1·322	1·697	20 ccm = 12·8 ccm 25 = 15·7	1·04
1·306 1·306 1·303	1·305	1·680	20 ccm = 5.5 ccm 50 = 13·4	0·44
1·278 1·278 1·277	1·278	1·653	50 ccm = 4·1 ccm 50 = 4·0	0·13

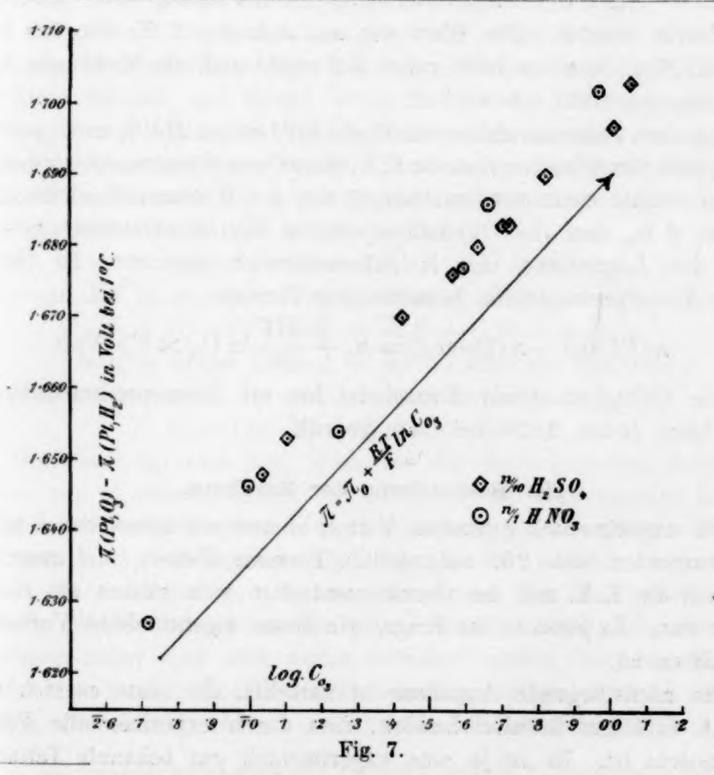


Fig. 7.

[1]) Elektrode war mit Finger berührt und gab stark abweichende Zahl; vergl Seite 216.

In Fig. 7 sind sämtliche Resultate graphisch dargestellt. Die Ordinaten sind die E. K. der Wasserstoffozonketten, die Abscissen die dekadischen Logarithmen der Ozonkonzentration. Die Versuche mit 1-norm. Salpetersäure sind durch Kreise, die Versuche mit $^1/_{10}$-norm. Schwefelsäure durch Vierecke gekennzeichnet. In der Figur ist ferner eine Gerade gezeichnet, welche die Neigung angibt, welche die Kurve haben müsste, wenn die E. K. durch die Formel $A + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3}$ dargestellt wird.

Aus der Figur ist ohne weiteres ersichtlich, dass die experimentell gefundenen Punkte ohne systematische Abweichung in einer Geraden liegen, die praktisch vollkommen parallel der Hilfslinie verläuft. Da $\frac{RT}{F}$ 0·4343 für $+ 1^0$ den Wert von 0·054 Volt hat, so kann die E. K. der Ozon-Wasserstoffkette durch die Formel:

$$\pi(Pt, O_3) - \pi(Pt, H_2) = \pi_0 + 0{\cdot}054 \log C_{O_3} \text{ Volt}$$

ausgedrückt werden. Der Wert von π_0, d. h. die E. K. für den Fall, dass ein Mol. Ozon im Liter gelöst ist, ergibt sich als Mittel aus allen Versuchen zu $1{\cdot}861 \pm 0{\cdot}001$ Volt.

Aus dem Zusammenfallen der Werte für 1-norm. HNO_3 und $^1/_{10}$-norm. H_2SO_4 geht ferner hervor, dass die E. K. einer Ozon-Wasserstoffkette bei gegebener Ozonkonzentration unabhängig von der Wasserstoffionkonzentration ist, d. h., dass das Oxydationspotential der Ozonelektrode proportional dem Logarithmus der H-Ionkonzentration zunimmt. Es führen mithin die experimentellen Resultate zur Formel:

$$\pi(Pt, O_3) - \pi(\text{Lösung}) = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3} \times C_{H^\cdot} \text{ Volt.}$$

Die Gültigkeit dieser Formel ist für ein Konzentrationsintervall 1 : 12 beim H-Ion, 1 : 20 bei Ozon geprüft.

III. Besprechung der Resultate.

Die experimentell gefundene Formel stimmt mit keiner der a priori zu erwartenden Seite 207 aufgestellten Formeln überein, und zwar ändert sich die E. K. mit der Ozonkonzentration weit stärker als zu erwarten war. Es entsteht die Frage, wie dieses eigentümliche Verhalten zu erklären ist.

Die nächstliegende Annahme ist natürlich die, dass es sich nur um ein zufälliges Resultat handelt, dass durch experimentelle Fehler vorgetäuscht ist. Es ist ja eine experimentell gut bekannte Tatsache, dass bei starken Oxydations- und Reduktionsmitteln in sehr verdünnten Lösungen die Abhängigkeit der E. K. von der Konzentration (infolge

Oxydation durch Luftsauerstoff, resp. Reduktion durch organischen Staub) experimentell leitet, zu gross erscheint. Diese Annahme scheint in unserm Fall nicht zuzutreffen, denn die Resultate sind viel zu konstant und reproduzierbar. Wir haben uns gegen derartige Täuschungen dadurch zu schützen versucht, dass wir den Ozongehalt nicht aus der Verdünnung berechneten, sondern stets direkt bestimmten, und zwar nachdem sich die E. K. konstant eingestellt hatte.

Eine zweite Möglichkeit wäre die, dass gasförmiges Ozon bei der Absorption durch Säuren dem Henryschen Gesetz nicht folgt. Auch diese Ausnahme trifft nicht zu, denn einige Löslichkeitsversuche ergaben, dass Ozon zum mindesten sehr angenähert dem Henryschen Gesetz folgt[1]).

Auch andere Versuche, die eigentümliche Gestalt der Formel auf direkte oder indirekte Fehler in den Annahmen oder in der Versuchsanordnung zu schieben, führen zu keinem Resultat, so dass nichts anderes übrig bleibt, als anzunehmen, dass die obige Formel in der Tat die Konzentrationsfunktion der E. K. von gelöstem Ozon darstellt.

Versucht man, auf Grund dieser Formel die Gleichung für den elektromotorisch wirksamen Vorgang aufzustellen, so stösst man auf bedeutende Schwierigkeiten. Bei der Besprechung der Titrationsversuche (Seite 223 u. ff.) hatte sich ergeben, dass gelöstes Ozon nach verschiedenen Reaktionsgleichungen oxydieren kann:

$$O_3 + 2(-F) + 2H^{\cdot} = H_2O + O_2 \qquad (1)$$

(Ozon und KJ in neutraler Lösung, Ozon + $FeSO_4$ in saurer Lösung.)

$$O_3 + 3(-F) + 3H^{\cdot} = H_2O + {}^1\!/_2 H_2O_2 + {}^1\!/_2 O_2 \qquad (2)$$

(Ozon in saurer Lösung + KJ in neutraler Lösung.)

Hierzu käme noch der elektromotorische Vorgang:

$$O_3 + 1(-F) + H^{\cdot} = xO_2 + \quad (?). \qquad (3)$$

Berücksichtigt man nun, dass bei der elektrolytischen Reduktion — die, wie es scheint, umkehrbar erfolgt — nur eine negative Ladung pro Mol Ozon aufgenommen wird, dass dagegen bei den chemischen Reduktionen bis 3 (und wahrscheinlich sogar bis zu 6) negativen Ladungen aufgenommen werden, so muss man annehmen, dass die Reduktion von Ozon in Stufen erfolgt: es entstehen zunächst Stoffe, die ihrerseits Oxydationsmittel sind und weiter reduziert werden können. Berücksichtigt man ferner, dass Sauerstoff bereits in der ersten Phase der Reduktion, der elektrolytischen, und zwar umkehrbar auftritt (vgl. S. 215),

[1]) Die Versuche waren angestellt, bevor die genauen Titrationsbedingungen von in Säuren gelöstem Ozon ermittelt waren, und haben daher nur Wert als relative Zahlen.

berücksichtigt man ferner, dass die Gleichung (2) notwendigerweise mit dem Faktor 2 multipliziert werden muss, damit rechts ganzzahlige Molekularkoeffizienten auftreten, so ergibt sich daraus, dass schon in der ersten Phase der Reduktion — das elektrolytische Ozon mit mindestens zwei Molen an dem Vorgange Teil nimmt.

Versucht man, auf Grund der obigen Überlegungen den Elektrodenvorgang zu formulieren, so muss man noch einen Punkt berücksichtigen, die Gleichungen müssen derart beschaffen sein, dass sie sich nicht in mehrere unabhängige Gleichungen zerlegen lassen[1]).

Trotz dieser Einschränkungen ist die Zahl der möglichen Formulierungen ziemlich gross. Im folgenden sei eine angeführt, die nur einen unbekannten Zwischenstoff voraussetzt:

$$\left.\begin{aligned} 2O_3 + 2H^{\cdot} + 2(-F) &= H_2O_4 + O_2 \quad (3) \\ H_2O_4 + 2H^{\cdot} + 2(-F) &= 2H_2O + O_2 \quad (1a) \end{aligned}\right\} \quad (1)$$

$$\left.\begin{aligned} 2O_3 + 2H^{\cdot} + 2(-F) &= H_2O_4 + O_2 \quad (3) \\ H_2O_4 + 4H^{\cdot} + 4(-F) &= H_2O_2 + 2H_2O \quad (2a) \end{aligned}\right\} \quad (2)$$

Sicherlich stellt dieses Schema noch keineswegs den „Mechanismus“ der Vorgänge in allen Einzelheiten dar, denn die angeführten Gleichungen würden ziemlich komplizierten Vorgängen entsprechen, während die nähere Untersuchung des „Mechanismus“ chemischer Reaktionen immer mehr darauf hinzudeuten scheint, dass die überwiegende Zahl der chemischen Vorgänge höchstens zweiter Ordnung ist, und dass dort, wo scheinbar eine höhere Ordnung vorhanden ist, diese durch das Vorhandensein gewisser Gleichgewichtsbedingungen künstlich hineingebracht wird. Zahlreich sind ja auch die Fälle, wo man komplizierte Vorgänge aus reaktionskinetischen Gründen als eine Folge einfacherer Zwischenreaktionen aufzufassen genötigt ist, und in einzelnen solcher Fälle haben sich auch die hypothetischen Zwischenstoffe nachweisen, resp. zur Reaktion bringen lassen[2]). Insbesondere die eigentlichen Elektrodenvorgänge scheinen nach allem, was man über sie weiss, stets einem sehr einfachen Schema zu entsprechen[3]). Gleichungen von der Gestalt wie (3) auf Seite 235, derzufolge mehrere Stoffe gleichzeitig an der Elektrode entstehen, resp. verschwinden sollten, können mithin nur als

---

[1]) Vergl. Ostwald, Diese Zeitschr. **34**, 248 (1900).

[2]) Vergl. z. B. Schilow, Diese Zeitschr. **42**, 641 (1903).

[3]) Sogar der als „glatt“ geltende Vorgang der elektrolytischen Oxydation von Chlorion zu Chlor bei ca. + 1·6 Volt (gegen Tropfelektrode) geht, wie eine im Gange befindliche Untersuchung im hiesigen Laboratorium mit Sicherheit zeigt, nicht nach dem Schema $2Cl' + 2(+F) = Cl_2$ vor sich, sondern derart, dass ein zweiwertiges Cl_2''-Ion nach $Cl_2'' + 2(+F) = Cl_4$ entladen wird.

Bruttogleichungen des Elektrodenvorganges aufgefasst werden. Es ist daher wahrscheinlich, dass auch diese Gleichung noch weiter zerlegt werden muss, und zwar derart, dass der eigentliche Elektrodenvorgang als eine Reaktion erster Ordnung auftritt.

Man kann a priori verschiedene derartige Zerlegungen vornehmen, die alle darauf hinauslaufen, dass gelöstes Ozon mit Wasser unter Bildung (sauerstoffreicher) Ionen reagiert. Für die Ausnahme, dass Ozon mit Wasser reagiert, spricht der Umstand, dass die Sättigung der wässrigen Lösung auffallend langsam erfolgt. Da a priori die Entstehung von sauerstoffreichen Kationen, wie Anionen gleich wahrscheinlich ist, so versuchten wir, diese Alternative dadurch zu entscheiden, dass wir die Abhängigkeit der Löslichkeit des Ozons von der Säurekonzentration bestimmten. Die Versuchsresultate geben aus den Seite 235 erwähnten Gründen nur Relativzahlen, sie zeigen indes deutlich, dass mit steigender Säurekonzentration die Löslichkeit abnimmt. Dies würde für die Entstehung neuer Anionen sprechen. Da nach Seite 236 Ozon bei allen Oxydationen mit mindestens zwei Molen beteiligt ist, so könnte die Ionisierung vielleicht nach der Formel: $2\,O_3 + H_2O \leftrightarrows HO_7' + H^{\cdot}$, natürlich nur in ganz geringem Betrage erfolgen. Vielleicht hydrolysiert auch Ozon ähnliche wie Chlor, etwa nach dem Schema $2\,O_3 + H_2O \leftrightarrows H^{\cdot} + HO_5' + O_2$.

Es darf indes nicht vergessen werden, dass die Löslichkeitsabnahme durch Erhöhung der Säurekonzentration auch einer spezifischen Änderung des Lösungsmittels zugeschrieben werden kann. Leider liegen so gut wie kar keine exakten Bestimmungen des Einflusses von Säuren auf die Löslichkeit von indifferenten Gasen vor, so dass nicht einmal die Richtung dieses spezifischen Einflusses angegeben werden kann. Für die Annahme, dass Ozon in wässriger Lösung eine (schwache) Säure ist, spricht auch die von Bayer und Villiger[1]) gefundene Tatsache, dass Ozon mit starken Alkalien Salze zu bilden vermag. Allerdings wären wir auf Grund unserer Versuche eher geneigt, der den Salzen zu Grunde liegenden Säure die Formel H_2O_7 oder H_2O_5 zuzuschreiben (und nicht H_2O_4, wie es Bayer und Villiger tun). Die Unbeständigkeit von Ozon in alkalischer Lösung wäre der Unbeständigkeit des Anions HO_7', resp. HO_5' zuzuschreiben, welche nach der Gleichung $HO_7' = HO' + 3\,O_2$, resp. $HO_5' = HO' + 2\,O_2$ zerfallen, und die nur bei sehr tiefen Temperaturen oder in geringen Konzentrationen (zeitlich) etwas beständiger sind.

Wir versuchten auch, die Existenz von Ionen in wässriger Ozon-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 3038 (1902).

lösung durch Leitfähigkeits-, resp. Überführungsversuche nachzuweisen, haben aber bisher keine unzweideutigen Resultate erhalten. Die zahlreichen Versuche haben indes den Weg gezeigt, auf welchem noch am ehesten ein positives Resultat zu erlangen ist.

Am meisten Erfolg zur Aufklärung der Sachlage scheint das Studium der Löslichkeit von Ozon unter verschiedenen Bedingungen zu bieten, ferner aber auch die Untersuchung gleichzeitiger Oxydation zweier Reduktionsmittel durch Ozon[1]).

Zusammenfassung.

Gelöstes Ozon ist elektromotorisch ein starkes Oxydationsmittel. An glatten Platinelektroden, die in geeigneter Weise vorbehandelt sind, gibt Ozon E. K. die bei gegebener Temperatur von der *H*-Ion- und Ozonkonzentration abhängen, und die auf ± 1 Millivolt definiert sind.

Bei der elektromotorischen Betätigung von Ozon entsteht primär Sauerstoff, denn eine Sauerstoffbeladung erniedrigt, eine Wasserstoffbeladung erhöht das Oxydationspotential der Ozonelektrode. Durch Baden in einer angesäuerten Ferro-Ferrisalzlösung kann eine Platinelektrode praktisch frei von Wasserstoff und Sauerstoff gemacht werden. Hierdurch kann der Einfluss der „Vorgeschichte" der Elektrode eliminiert werden.

Die Abhängigkeit der E. K. einer Platinozonelektrode von der *H*-Ion- und Ozonkonzentration ist durch die Formel gegeben:

$$\pi\,(Pt, O_3) - \pi\,(\text{Lösung}) = \pi_0 + \frac{RT}{F} \ln C_{O_3} \times C_{H^{\cdot}}.$$

Die E. K. einer Ozon-Wasserstoffkette bei + 1° ist durch die Formel gegeben (*C* in Molen pro Liter):

$$\pi\,(Pt, O_3) - \pi\,(Pt, H_2) = 1{\cdot}861 + 0{\cdot}054 \log_{10} C_{O_3} \text{ Volt}.$$

Ozon ist vielleicht das Anhydrid einer (schwachen) Säure, deren mutmassliche Zusammensetzung H_2O_7 oder H_2O_5 ist.

Bei der Einwirkung von Ozon in saurer Lösung auf Jodkalium in neutraler Lösung werden drei Äquivalente Jod pro Mol Ozon in Freiheit gesetzt.

Bei der Einwirkung in neutraler Lösung von Ozon auf Jodkalium werden zwei Äquivalente Jod pro Mol Ozon in Freiheit gesetzt.

Bei der Einwirkung in saurer Lösung von Ozon auf Ferrosalz werden pro Mol Ozon zwei Mole Ferrosalz zu Ferrisalz oxydiert.

[1]) Vergl. Schilow, Diese Zeitschr. **42**, 641 (1903).

Leipzig, Januar 1903.

Das Verhalten der Diaphragmen bei der Elektrolyse von Salzlösungen.

(Zweite Mitteilung[1]).)

Von

W. Hittorf.

(Mit 1 Figur im Text.)

§ 1. Diese Fortsetzung muss ich mit der Korrektur einiger Zahlen in der ersten Mitteilung, welche durch einen Rechenfehler zu meinem Bedauern ganz unrichtig geworden sind, beginnen. Sie betreffen die Überführungen in den wässrigen Lösungen von $CdCl_2$, CdJ_2 und $ZnCl_2$ und bilden die Tabellen V, VI, VII daselbst.

Bei den dort untersuchten starken Lösungen wurde nach der Elektrolyse der Gehalt von Chlor als $AgCl$ nicht aus der ganzen Flüssigkeit um die Anode im untern Gefässe gefällt, sondern letzteres wurde mit seiner Füllung, nachdem dieselbe durch eine aufgeschliffene Glasplatte vor Verdunstung geschützt erkaltet und durch tüchtiges Schütteln homogen geworden war, bloss gewogen. Nur in einem Teile bestimmte ich das Chlor durch $AgNO_3$. Die Grösse des Teiles ergab sich dann aus dem Gewicht des Zurückgebliebenen, und es berechnete sich der ganze Gehalt an Chlor aus dem Gewichte der ganzen Füllung. Um letzteres zu erhalten, war also das Gewicht, welches das Gefäss mit der Anode nach der Elektrolyse besass, abzuziehen. Irrtümlicherweise wurde aber statt dessen das Gewicht, welches vor der Elektrolyse bestanden hatte, abgezogen. Dadurch sind alle Überführungszahlen des Chlors beträchtlich zu klein gefunden worden. Ich lasse im Anhange des Aufsatzes die richtig berechneten Zahlen folgen.

Durch dieselben wird der ganze § 13 der ersten Mitteilung mit seinen Folgerungen hinfällig; Chlorkadmium erscheint in seinen stärkern Lösungen, wie Jodkadmium, aus komplexen Molekeln gebildet und zerfällt mit der Zunahme des Lösungsmittels ebenfalls immer mehr in die einfachen, für welche zuletzt die Überführungszahl des Chlors $n = 0{\cdot}565$ erhalten wird. Um dies vollständiger darzutun, habe ich in der

[1]) Erste Mitteilung: Diese Zeitschr. **39**, 613 (1902).

Tabelle Va noch die Überführungen in zwei schwächern Lösungen von $CdCl_2$, die ohne Benutzung eines Diaphragmas bestimmt wurden, hinzugefügt. Auch bleibt Tabelle VIII der ersten Mitteilung zu berücksichtigen.

§ 2. Dass jene zuerst berechneten Zahlen unrichtig sein mussten, darauf wurde ich aufmerksam, als ich das Verhalten der tierischen Membran, nicht auf die früher allein benutzten verdünnten Lösungen (1 Teil Salz in etwa 50 Teilen Wasser) beschränkte, sondern auch in grössern Konzentrationen untersuchte. Ich wandte dabei die bequeme Schlierenmethode von Töpler[1]) an. Die Schlieren zeigten sich nämlich nicht mehr, als die Dichte der Lösungen von $CdCl_2$ sich der Zahl 1·3 näherte und überschritt. Sie hören hier vollständig auf, wie auch der Strom in der Intensität gesteigert wurde. Bei diesen grossen Konzentrationen konnte daher die Darmhaut auch nicht mehr den entstellenden Einfluss auf die Überführungszahlen haben. Die richtig berechneten Zahlen aus den Versuchen der ersten Mitteilung, welche ohne Diaphragmen angestellt wurden, weichen daher für die stärkern Lösungen nicht von denen ab, welche ich vor fast 50 Jahren unter Benutzung von tierischer Membran gewonnen hatte[2]).

§ 3. Um aber diese wichtige Tatsache gründlich festzustellen, habe ich noch in einigen Lösungen von $CdCl_2$ verschiedener Konzentration unter Einschaltung einer tierischen Membran und Benutzung des Gefässes, welches in Fig. 1 der ersten Mitteilung abgebildet ist, die Überführungszahlen bestimmt. Dasselbe bestand jetzt nur aus den beiden Cylindern, welche mit den Buchstaben *A* und *D* dort bezeichnet sind. Nur das Glas *D* hatte eine Membran als Boden und lag lose, nicht eingeschliffen, auf *A*. In diesem war der Glasring mit der Membran entfernt. Die Tabelle XI im Anhange enthält die Ergebnisse. Als Membran diente hier meistens Goldschlägerhaut, welche in grössern Stücken von gleichmässiger Dicke im Handel vorkommt. Nach der Technologischen Encyklopädie von Kamarsch stammt dieselbe von dem Dünndarm des Ochsen. Die möglichst weit gewalzten Goldplatten werden nämlich zwischen solche Darmhäute gelegt und durch Klopfen mit hölzernen Hämmern auf die bekannte ausserordentliche Dünnheit gebracht. In den Lösungen verhalten sich diese alten Häute wie frische.

Die Lösung Nr. 1 von der Dichte 1·4142, welche 1 Teil $CdCl_2$ in 1·858 Teilen Wasser enthielt, zeigte keine Schlieren im Töplerschen Appa-

[1]) Siehe § 18 der ersten Mitteilung.

[2]) Siehe die Wanderungen der Ionen während der Elektrolyse: Dritte Mitteilung § 56—59: Pogg. Ann. **106**.

rate beim Durchgange des Stromes. Es trat auch keine Zunahme der Wassermenge im Gefäss *A* unter der Membran, die hier eine mit CS_2 entfettete Darmhaut war, ein. Denn 54·8174 g Lösung, welche sich unter der Membran vor der Elektrolyse befanden, enthielten 35·6380 g Wasser, und nach der Elektrolyse betrug die Wassermenge daselbst 35·5815 g. Wird hierzu das Wasser, welches an der untern Seite der Membran beim Ausheben des Gefässes hängen bleibt und nur ungenau auf etwa 0·05 g geschätzt werden kann, hinzugefügt, so werden die Zahlen gleich. Auch erfuhr das Niveau der Flüssigkeit im untern Gefässe durch die Elektrolyse keine wahrnehmbare Änderung.

Die weniger starke Lösung Nr. 2 von der Dichte 1·2397, welche auf 1 Gewichtsteil $CdCl_2$ 3·316 Teile Wasser enthielt, zeigte bereits Schlieren im Töplerschen Apparate. Die Menge des Wassers, welche im Gefässe *A* unter der Membran vor der Elektrolyse 13·5809 betragen hatte, vermehrte sich durch die elektrische Endosmose auf 13·743 g, und wenn das Wasser, welches an der Membran hängen bleibt, gleich 0·05 g geschätzt wird, auf 13·793 g. Daher beträgt die Zunahme des Wassers 0·213 g. — Die nur wenig schwächere Lösung Nr. 3 von der Dichte 1·2282, welche 1 Teil $CdCl_2$ in 3·489 Teilen Wasser enthielt, gab etwas stärkere Schlieren im Töplerschen Apparate. Hier betrug das Gewicht des Wassers im Gefäss *A* vor der Elektrolyse 13·3462 und wuchs während derselben auf 13·7749. Daher trat durch die Membran während der Elektrolyse 0·4287 g Wasser.

In Nr. 4 lasse ich noch das Verhalten der Goldschlägerhaut in einer sehr verdünnten Lösung von $CdCl_2$ folgen. Sie enthielt 1 Gewichtsteil Salz in 134·81 Gewichtsteilen Wasser. Die Schlieren treten im Töplerschen Apparate sehr stark auf. Das vor der Elektrolyse unter der Membran befindliche Wassergewicht von 39·371 g vergrösserte sich durch die elektrische Endosmose auf 40·5705 bezüglich 40·62; es gingen also 1·25 g Wasser in der Richtung der negativen Elektrizität durch die Membran. Als Überführungszahl des Chlors wurde 0·752 gefunden, also um 0·752 — 0·565 = 0·187 grösser, wie ohne Membran. War dieser Überschuss in jener Wassermenge 1·25 g, so muss darin ausser dem Salz der Lösung 0·00927 g noch $0{\cdot}187 . 0{\cdot}2076 . \frac{{}^1/_2(CdCl_2)}{Ag}$[1] $= 0{\cdot}03282$ g oder zusammen 0·0421 g $CdCl_2$ gewesen sein; demnach war diese *Ag*-Lösung mehr als $4^1/_2$-mal konzentrierter, wie die gegebene.

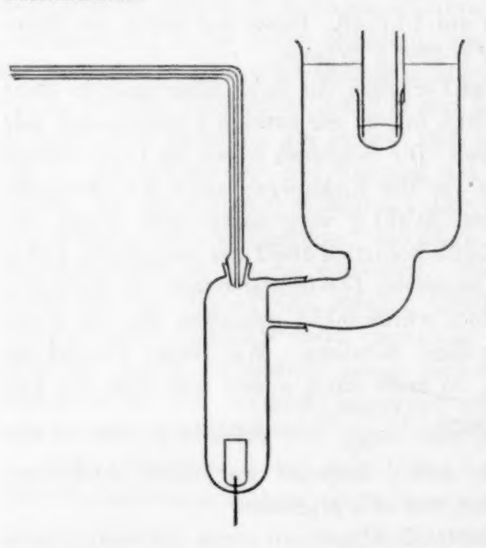
Nr. 5. zeigt das Verhalten der Goldschlägerhaut gegen die verdünnteste

[1] In der ersten Mitteilung ist in dieser Gleichung, Seite 621, der Faktor $^1/_2$ weggeblieben; bei der Ausrechnung ist er aber berücksichtigt.

Lösung von $CdCl_2$, welche ich untersucht: 1 Teil Salz in 414·5 Teilen Wasser. Das Gewicht der Flüssigkeit, welche am Gefäss D beim Herausheben hängen bleibt, wurde in folgender Weise annähernd ermittelt. Ein Lappen von weichem alten Leinen diente, nachdem er in einem dichtschliessenden Wägegläschen gewogen war, zum Abtrocknen der eingetaucht gewesenen Oberfläche von D. Er kam dann sogleich in das Wägegläschen zurück und ergab in der Zunahme des Gewichtes die Menge der gesuchten Flüssigkeit, deren Zusammensetzung die der ursprünglichen Lösung war.

Im Versuche Nr. 5 betrug das Wasser im untern Gefässe nach der Elektrolyse 85·9261, während vor derselben unter der Membran 85·5340 gewesen war. Daher fand eine Zunahme von 0·3921 statt. Es trat wieder mit mehr Salz aus der Membran, als ursprünglich in der Lösung war, nämlich mit: $(0·636 - 0·566) \cdot 0·1345 \cdot \frac{1/2\,(CdCl_2)}{Ag} + 0·00094 = 0·00905$, bildete also eine fast neunmal konzentriertere Flüssigkeit.

Mit dem Töplerschen Apparate konnte ich noch in Lösungen von $CdCl_2$, welche auf 1 Teil Salz gegen 5000 Teile Wasser enthielten, erkennen, dass aus der Darmhaut Schlieren beim Durchgange des Stromes heraustraten.



§. 4. Durch das Gefäss, welches in Figur 2 der ersten Mitteilung abgebildet ist, lassen sich die Ergebnisse der Tabelle XI kontrollieren. Ich habe die Einrichtung desselben, wie Figur 2a zeigt, etwas verbessert. Das enge Röhrchen ist nur 2 mm weit und auf der Oberfläche mit einer Teilung in mm versehen. Es steigt von der Schliffstelle aus zuerst senkrecht bis zur Höhe, welche man dem Niveau der Flüssigkeit im weiten Gefässe geben will, und biegt sich dann in die horizontale Richtung. Dadurch wird erreicht, dass die Druckverhältnisse im Innern von der Länge des Flüssigkeitsfadens im horizontalen

Teile des Röhrchens unabhängig bleiben. Während des Stromdurchganges befand sich das Gefäss in einem grössern Behälter von Wasser umgeben, das die Temperatur des Zimmers besass. Jene Länge wird beim Durchgange des Stromes sowohl durch die Endosmose, wie durch die Ausdehnung infolge der Wärmeentwicklung beeinflusst. Letztere Wirkung verschwindet aber bald, wenn man nach Unterbrechung des Stromes den Ausgleich der Temperatur mit derjenigen des Wassers abwartet, und ist dadurch leicht von ersterer, welche bleibt, zu unterscheiden.

Bei den konzentrierten Lösungen von $CdCl_2$, welche im Töplerapparate keine Schlieren zeigen, bleibt nun die Länge des Flüssigkeitsfadens im geteilten Röhrchen unverändert beim Durchgange des Stromes; oder wenn eine kleine Verlängerung eintritt, verschwindet sie bald wieder nach seiner Unterbrechung. Werden dagegen die verdünnteren Lösungen benutzt, so erfolgt Verlängerung des Fadens und bleibt nach der Unterbrechung bestehen.

§ 5. In diesem Gefässe (Fig. 1) habe ich auch das Verhalten der Goldschlägerhaut gegen destilliertes Wasser festgestellt. Um die störende Sauerstoffentwicklung am Platindraht zu verhindern, wurde derselbe von einem Cylinder aus Thallium umgeben, welches bekanntlich ein lösliches Oxyd bildet. Wegen des grossen Widerstandes des reinen Wassers wurde der Strom des städtischen Elektrizitätswerkes von 440 Voltspannung hindurchgeleitet, der eine Stärke von 0·002 bis 0·004 Ampère hier annahm. Die Endosmose fand, wie in der Tonplatte, in der Richtung der positiven Elektrizität statt. Hieraus erklärt sich, warum bei sehr grossen Verdünnungen der Lösung von $CdCl_2$ die Richtung der Endosmose sich umkehrt, statt der Verlängerung des Fadens Verkürzung eintritt.

§ 6. Das Verhalten, welches die Darmhaut gegen die Lösungen von $CdCl_2$ beim Durchgange des Stromes zeigt, scheint allen tierischen Stoffen von eiweissartiger Zusammensetzung eigentümlich zu sein. Untersucht habe ich das dünne Häutchen unter der Schale des Hühnereies, welches sich leicht unverletzt abtrennen lässt, indem man die Kalkmasse in Salzsäure löst. Es zeigt sehr schön die fallenden und steigenden Schlieren im Töplerapparate bei Benutzung geeigneter Salze.

Ferner geben die dünnen Gelatineplatten, welche aus den Knochen gewonnen und als Nahrungsmittel käuflich sind, unsere Erscheinung, wenn sie als Boden des engern planparallelen Gefässes dienen. Man kann sie entweder hier festbinden oder eine aufgekittete Tonplatte mit ihrer Lösung tränken und diese, nachdem sie trocken geworden, verwenden.

Mit dieser Masse lässt sich auch, wie ich bereits an einer andern Stelle[1]) mitgeteilt, der experimentelle Beweis führen, dass unsere Erscheinung nicht durch eine Verschiedenheit in den Überführungsverhältnissen des Salzes bedingt ist, je nachdem seine Lösung innerhalb oder ausserhalb der Membran sich findet. Da nämlich die gelatinierte Lösung, wie bekannt, gut leitet, so kann man im Gefässe Figur 1 der ersten Mitteilung die Überführung bestimmen.

Zu dem Ende wurde die oft benutzte Lösung (1 Teil $CdCl_2$ in etwa 50 Teilen Wasser) in der Wärme mit so viel Gelatine versetzt, dass sie in der Temperatur des Zimmers erstarrte. Mit dieser Masse, als sie noch flüssig war, füllte ich dann die untern Gläser A und B und gab nach der Erstarrung in das obere Glas D mit der Quecksilberkathode dieselbe Lösung ohne den Gelatinezusatz. Letzteres ist nötig, wenn die anfängliche Stromstärke nicht bald sehr herabsinken soll. Denn da in der erstarrten Masse die aus den Dichtigkeitsunterschieden hervorgehenden Strömungen so gut wie wegfallen, so würde in derselben die Kathode aus der Umgebung keine Zufuhr von dichterer Lösung erhalten und bald von schlechtleitendem, fast reinem Wasser umgeben sein.

Nachdem die Elektrolyse genügend Salz zerlegt hatte, brachte ich den Inhalt des Gefässes A nach der Wägung in eine Platinschale, versetzte ihn hier mit überschüssigem Na_2CO_3, dampfte zur Trockne und verkohlte durch Glühen des Rückstandes die Gelatine. Die Kohlensäure wurde durch vorsichtigen Zusatz von HNO_3 ausgetrieben, und jetzt erst konnte in der abfiltrierten Lösung der Gehalt an Chlor als $AgCl$ bestimmt werden. Die Tabelle XII im Anhange bringt die gewonnenen Zahlen. Die Überführung des Chlors ergab sich gleich 0·551, während sie in derselben, nicht mit Gelatine versetzter Lösung: 0·565 war. Der Unterschied liegt innerhalb der Fehlergrenzen dieses Versuches, da einmal die angewandte käufliche Gelatine Salzspuren enthält, die kaum sich entfernen lassen, und sodann das Spritzen der entweichenden Kohlensäure leicht einen kleinen Verlust herbeiführen kann.

§ 7. Als das so verschiedene Verhalten der Darmhaut gegen konzentriertere und verdünntere Lösungen von $CdCl_2$ zuerst mir entgegentrat, war ich geneigt, dasselbe durch den Umstand bedingt anzunehmen, dass in erstgenannten Lösungen die Trennung der Flüssigkeit in eine konzentriertere und verdünnte zur Abscheidung von festem Salz führen müsse und dadurch die Endosmose in der Richtung der negativen Elektrizität verhindert werde. Allein diese Idee wurde unhaltbar, als

[1]) Drudes Ann. 9, 243 (1902).

dieselbe Tatsache bei andern Salzen mit der Modifikation wiederkehrte, dass die negative Endosmose erst bei verhältnismässig grossen Verdünnungen sich einstellte und schon bei geringer Konzentration ausblieb.

Am auffallendsten ist dies in den Lösungen der starken Säuren: HCl, HBr, HJ, HNO_3 und H_2SO_4 der Fall. Genauer habe ich davon die Verhältnisse von HCl untersucht. Hier stellen sich erst, wenn die Dichte der Lösung auf 1·007 sinkt, und ein Teil HCl in mehr wie 100 Teilen Wasser enthalten ist, die Schlieren im Töplerapparate ein, und es zeigt sich erst dann Verlängerung des Flüssigkeitsfadens im engen Röhrchen des Gefässes Figur 2a. Bei grösserm Gehalte bleibt beides aus, und Endosmose ist nicht erkennbar.

Gegenwärtig, wo wir durch die Schüler Jahns genaue Bestimmungen der Überführungszahlen in den Lösungen von HCl, welche ohne Benutzung eines Diaphragmas gewonnen sind, besitzen[1]), lässt sich dieses Verhalten an den Zahlen, welche ich unter Anwendung einer dünnen Darmhaut zuerst erhalten habe[2]), ohne weiteres erkennen. Denn diese stimmen für n_{Cl}, solange die Dichte der Lösung nicht unter den obengenannten Wert sinkt, innerhalb der Fehlergrenzen der Analyse mit den Ergebnissen der Jahnschen Schule überein, sind aber für die beiden grössten Verdünnungen beträchtlich zu hoch. Dasselbe gilt für die Zahlen, welche ich damals für die Überführungen in den Lösungen von H_2SO_4 mitgeteilt habe, und welche ebenfalls unter Benutzung einer Darmhaut gewonnen wurden. —

§ 8. Bei den Verbindungen der alkalischen Erdmetalle Mg, Ca, Ba mit Chlor, auf deren Untersuchung ich mich beschränkte, bleiben die Schlieren erst in viel grössern Konzentrationen aus. Ein Gewichtsteil des Salzes musste in weniger als sechs Gewichtsteilen Wasser gelöst sein, damit die Goldschlägerhaut keine Schlieren mehr beim Durchgange des Stromes zeigte.

Auch die Lösung von $CuSO_4$ musste eine solche Konzentration haben, sollten die Schlieren wegfallen.

§ 9. Dagegen blieb die Darmhaut bei den Chlorverbindungen der Alkalimetalle K und Na in allen Lösungen, auch den verdünntesten, frei von Schlieren, wie stark auch die durchgeleiteten Ströme waren. Lösungen dieser Salze habe ich auch im Gefässe Figur 2a untersucht und hier stets schwache Endosmose in der Richtung der positiven Elektrizität festgestellt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 673 (1901). [2]) Pogg. Ann. **106**, 395 (1859).

§ 10. Nachdem ich früher gefunden hatte, dass die Tondiaphragmen keine Schlieren in den Lösungen aller von mir untersuchten Salze beim Durchgange des Stromes geben, und die Endosmose hier nur in der Richtung, in welcher die positive Elektrizität sich bewegt, stattfindet, habe ich am Schlusse der ersten Mitteilung die Vermutung geäussert, dass dieser Unterschied vielleicht durch die Abwesenheit der Quellung bedingt sei. Diese Vermutung hat sich aber nicht als richtig erwiesen. Denn ich traf später in der Membrane von Agar-Agar ein quellendes Medium an, welches sich wie die Tonplatte verhält: keine Schlieren in den Salzlösungen veranlasst und Endosmose nur in der Richtung der positiven Elektrizität beim Stromdurchgang zeigt. Auch habe ich festgestellt, dass die Aufnahme einer solchen Haut von Agar-Agar, wie die einer Tonplatte, keine Änderung der Überführungszahl des Salzes $CdCl_2$ bewirkt.

Aus dieser, einer indischen Alge entstammenden Masse kann man leicht beliebig dicke und grosse Häutchen gewinnen, indem man ihre, in heissem Wasser hergestellte kolloidale Lösung auf einer Glasplatte ausbreitet und an der Luft eintrocknen lässt. Die festgewordene durchsichtige Schicht ist, nachdem sie an der Oberfläche ganz schwach angefeuchtet wurde, leicht von der Unterlage abziehbar und nun, wie eine Darmhaut, als Diaphragma verwendbar.

Agar-Agar besteht bekanntlich aus Cellulose. Während die Membranen des Tierreichs aus eiweissartiger Masse bestehen, sind diejenigen des Pflanzenreichs meistens aus jener Substanz gebildet. Einige derselben, welche hinreichende Grösse besassen, um als Diaphragma verwendet zu werden, und welche ich meinem botanischen Kollegen verdanke, wie die Samenflügel von Zanonia macrocarpa und die Scheidewände von Lunaria biennis, zeigten dasselbe Verhalten wie Agar-Agar und gaben keine Schlieren im Töplerapparate.

§ 11. Nach diesen Erfahrungen sollte man erwarten, dass das seit Grahams Arbeiten für die Dialyse vorwiegend benutzte Pergamentpapier, da es, dem Pflanzenreiche entstammend, aus Cellulose besteht, sich wie die Tonplatte verhalten werde. Dies ist aber nicht der Fall, es zeigt sich im Gegenteil sehr ähnlich der Darmhaut. Denn es gibt Schlieren in den Lösungen der Salze, in welchen letztere sie erzeugt, und keine, wie bei KCl, wo auch dort Schlieren fehlen. In den verdünnten Lösungen der freien Säuren zeigt das Pergamentpapier sich aber abweichend, indem es frei von Schlieren bleibt. Wird es als Diaphragma im Gefäss Fig. 2a verwendet, so verlängert sich beim Durch-

gange des Stromes in den Lösungen der erstgenannten Salze der Flüssigkeitsfaden in engen Röhrchen; es tritt also die Endosmose in der Richtung der negativen Elektrizität auf.

Das Pergamentpapier wird bekanntlich durch kurzdauerndes Eintauchen von gewöhnlichem Papier in konzentrierte Schwefelsäure dargestellt. Es quillt hier auf und verwandelt sich in die zähe pergamentartige Masse, welche nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen benutzt wird. Daraus ersieht man, dass nicht die chemische Zusammensetzung, sondern die physikalische Struktur für unsere Erscheinung massgebend ist. Auch kommt bei der Darmhaut nicht ihre Beschaffenheit als organisierte Substanz in Betracht, da das künstlich erhaltene Pergamentpapier sich ebenso verhält.

§ 12. Beachtenswert ist auch das Verhalten einer Kollodiummembran. Sie bietet, wie bekannt, einen viel grössern Widerstand dem Strome, wie die bis jetzt besprochenen Diaphragmen, ohne Zweifel, weil sie die Lösung kaum einsaugt und trocken bleibt. Infolge davon ververanlasst der Strom eine starke Wärmeentwicklung an der Stelle, wo sie sich befindet. Im Töplerapparate sieht man, wie unter dem Kollodium sich eine dunklere erhitzte Schicht bildet, aus der an einzelnen Stellen von Zeit zu Zeit Schlieren herausbrechen, aber wegen ihrer höhern Temperatur nicht herabsinken, sondern in der Nähe sich verlieren. Die Membran wird bei Benutzung etwas stärkerer Ströme bald undicht.

§ 13. Hiermit beendige ich die Mitteilung meiner Erfahrungen über das Verhalten der Substanzen, welche am meisten als Diaphragmen benutzt werden. Wie sich ergeben, ist dasselbe nicht gleichartig.

Während Ton und Agar-Agar die elektrische Endosmose in der Weise veranlassen, dass die unverändert bleibende Lösung nur in der Richtung der positiven Elektrizität sich bewegt, scheidet sich in der Darmhaut, wie in allen eiweissartigen Substanzen und in Pergamentpapier die Lösung vieler Salze in einen konzentriertern und verdünntern Teil. Ersterer bewegt sich in der Richtung der negativen Elektrizität mit grösserer Geschwindigkeit, wie letzterer, welcher der positiven folgt. Dieses Verhalten findet nicht mehr statt, wenn die Konzentration der Lösung über eine gewisse Stärke, die von der Natur des Salzes abhängt, wächst. Nicht bei allen Salzen tritt diese Scheidung ein. Die Salze der Alkalien verhalten sich in diesen Substanzen wie im Ton und Agar-Agar; sie zeigen nur eine geringe Endosmose bei konstant bleibender Konzentration im Sinne der positiven Elektrizität.

Nr.	Temperatur	Dichte	Lösung vor der Elektrolyse			Reduz. *Ag*
			wog	gab	Gehalt	
						V.
1	22°	1·6128	3·0002	2·1934 *AgCl*	1 Teil Salz in 1·1398 Teil. H_2O 1 Mol. in 0·243 Vol.	1·4382
2	18·6°	1·2896	3·5379	1·5001 *AgCl*	1 Teil Salz in 2·6896 Teil. H_2O 1 Mol. in 0·524 Vol.	0·75135
						VI.
1	17°	1·3347	3·4734	1·3652 *AgJ*	1 Teil Salz in 2·2632 Teil. H_2O 1 Mol. in 0·57408 Vol.	0·5949
						VII.
1	18°	1·3673	5·6182	4·1939 *AgCl*	1 Teil Salz in 1·8184 Teil. H_2O 1 Mol. in 0·28095 Vol.	1·0048
						Va.
1	19°	1·2027	2·9365	0·9294 *AgCl*	1 Teil Salz in 3·943 Teil. H_2O 1 Mol. in 0·7533 Vol.	1·4880
2	17°	1·0566	5·2742	0·5316 *AgCl*	1 Teil Salz in 14·522 Teil. H_2O 1 Mol. in 2·692 Vol.	0·7602
						XI.
1	19°	1·4141	5·5349	3·0296 *AgCl*	1 Teil Salz in 1·8582 Teil. H_2O 1 Mol. in 0·37048 Vol.	0·4868
2	17·5°	1·2397	4·4322	1·6065 *AgCl*	1 Teil Salz in 3·3160 Teil. H_2O 1 Mol. in 0·6382 Vol.	0·5432
3	18°	1·2282	6·1292	2·1360 *AgCl*	1 Teil Salz in 3·4893 Teil. H_2O 1 Mol. in 0·670 Vol.	0·4341
4	19°	1·0055	23·5869	0·2717 *AgCl*	1 Teil Salz in 134·81 Teil. H_2O 1 Mol. in 24·757 Vol.	0·2076
5	18·9°	1·0008	63·2331	0·2378 *AgCl*	1 Teil Salz in 414·15 Teil. H_2O 1 Mol. in 76·25 Vol.	0·1345
						XII.
1			23·7028	0·7381 *AgCl*	1 Teil Salz in 49·42 Teil. H_2O	0·4617

Es ist mir nicht möglich, diese Tatsachen aus der Theorie, welche für die elektrische Endosmose aufgestellt ist, abzuleiten. Ebenso vermag ich nicht, die physikalische Struktur der Stoffe näher zu beschreiben und zu definieren, von welcher der Verlauf der Endosmose in der einen oder der andern Weise bedingt wird.

Münster, 12. März 1903

---

hang.

Lösung um die Anode nach der Elektrolyse			Überführung des		Diaphragma	Mittl. Stromstärke	Lösung um die Anode vor der Elektrolyse	
wog	davon gaben		Anions	Kations		Ampère	wog	Gehalt an Wasser
$CdCl_2$.								
19·3105	6·0370	4·7755 *AgCl*	1·137	— 0·137	ohne	0·07		
15·4235	8·1396	3·7591 „	0·801	0·199	ohne	0·075		
CdJ_2.								
16·4153	5·8011	2·6750 *AgJ*	1·245	— 0·245	ohne	0·105		
$ZnCl_2$.								
16·1168	7·3010	5·9342 *AgCl*	1·241	— 0·241	ohne	0·11		
$CdCl_2$.								
14·4197	6·8792	2·72225 *AgCl*	0·724	0·276	ohne	0·08		
12·22435	—	1·8280 „	0·589	0·411	ohne	0·076		
$CdCl_2$.								
55·0792	8·2496	4·5686 *AgCl*	0·844	0·156	Darmhaut (entfettet)	0·1	54·8174	35·6380
18·2571	9·3695	3·6242 „	0·802	0·198	Goldschlägerhaut	0·11	17·6757	13·5809
17·9538	12·2436	4·5117 „	0·801	0·199	Goldschlägerhaut	0·11	17·1712	13·3462
41·0041	—	0·6783 „	0·752	0·248	Goldschlägerhaut	0·034	39·6634	39·372
86·1333	—	0·4372 „	0·636	0·364	Goldschlägerhaut	0·033	85·7399	85·534
$CdCl_2$ mit Gelatine.								
42·3985	—	1·6598 *AgCl*	0·551	0·449				

Bücherschau.

Annuaire pour l'an 1903, publié par le bureau des longitudes. Avec des notices scientifiques. 668 S. nebst Anhang. Paris, Gauthier-Villars 1903. Preis 1 fr. 50.

Das Jahrbuch bringt, langjährigem Gebrauche entsprechend, neben den astronomischen Daten, die den Hauptbestandteil bilden, auch physikalische und chemische. In Bezug auf die letztern wäre ein engerer Anschluss der etwas zu sehr abgerundeten Atomgewichte an die internationale Tabelle zu wünschen gewesen; allerdings ist die letztere wahrscheinlich für die rechtzeitige Ausgabe etwas zu spät an die Öffentlichkeit gelangt, doch wäre eine private Auskunft seitens des Arbeitsausschusses für diesen Zweck leicht zu erhalten gewesen. Die wissenschaftlich-literarische Beilage bringt folgende Aufsätze: Radau, Sternschnuppen und Kometen; Janssen, Wissenschaft und Poesie; Janssen, Die Arbeiten des Observatoriums auf dem Gipfel des Mont Blanc, sowie die Grabreden und Nachrufe für Cornu und Faye.

Zu beachten ist, dass nunmehr die Zählung der Tagesstunden von 1 bis 24 (Nachmittag 2 Uhr gleich 14 Uhr) für die bürgerliche Zeit allgemein durchgeführt wird. Ferner werden wegen des anwachsenden Materials künftig die physikalischen Tabellen nur noch in allen geraden, die geographisch-statistischen in allen ungeraden Jahren abgedruckt werden, so dass der Vollständigkeit wegen immer der vorangegangene Jahrgang aufbewahrt werden muss. Die astronomischen Daten erscheinen wie bisher alljährlich. *W. O.*

Die Grundbegriffe der modernen Naturlehre von F. Auerbach. (Aus Natur und Geisteswelt, Bd. 40.) Leipzig, B. G. Teubner 1902. Preis M. 1.25.

Der Verfasser hat auf dem hier behandelten Gebiete sich bereits durch andere Arbeiten bekannt gemacht, so dass er einen viel bedachten und hin und her gewendeten Stoff vorlegt. Demgemäss ist auch die Darstellung klar und sachgemäss geraten. Wenn sie sich weniger von der heutigen Erkenntniskritik beeinflusst zeigt, als der Berichterstatter wohl wünschen möchte, so wird dies in den Augen der meisten Leser kein Fehler sein. *W. O.*

Das Studium der Chemie von A. Loepper (Chem.-techn. Bibliothek, Bd. 262). 70 S. Wien, Pest und Leipzig, A. Hartleben. Preis M. 1.50.

Ein hausbackenes Schriftchen, welches dem künftigen technischen Chemiker einige gutgemeinte Anweisungen gibt. Es enthält ausserdem eine Zusammenstellung der amtlichen Prüfungsbestimmungen verschiedener Art, die für den Chemiker in Betracht kommen, und wird sich dadurch gelegentlich als nützlich erweisen. *W. O.*

Isoliermaterialien und Wärme-(Kälte-)schutzmassen von E. Feltone (Chem.-techn. Bibliothek, Bd. 263). 317 S. Wien, Pest und Leipzig, A. Hartleben. Preis M. 4.50.

Bei den schnellen Fortschritten, welche die Laboratoriumstechnik in der Richtung der Herstellung und Anwendung extremer Temperaturen gemacht hat und noch zu machen im Begriffe ist, stellt sich auch das Bedürfnis einer bessern Kenntnis der in der Technik gebräuchlichen Schutzmaterialien heraus. Diese Kenntnis wird das vorliegend eWerk vermitteln helfen. Ob der Asbest durch die aufgelockerten Strukturformeln S. 63 ff., denen der Verfasser offenbar eine hohe Bedeutung beimisst, erheblich bessere isolierende Eigenschaften erhält, kann allerdings bezweifelt werden.

Gelegentlich sei bemerkt, dass zum Zwecke der Wärmeisolierung im Laboratorium neben den üblichen Schutzmassen, wie Kieselguhr oder Asbest, sich die Umkleidung der Apparate mit möglichst blankem Metall, am bequemsten Aluminiumblech, sehr gut bewährt hat. Insbesondere bei elektrischen Öfen mit hoher Temperatur wird hierdurch eine ganz erhebliche Steigerung der Wirkung erzielt.

W. O.

Jahrbuch der Elektrochemie. Berichte über die Fortschritte des Jahres 1901. Unter Mitwirkung von Askenasy, Elbs, Borchers, Harms, Kügelgen, Mugdan herausgegeben von H. Danneel. VIII. Jahrgang, 725 S. Halle a./S., W. Knapp 1902. Preis M. 24.—.

Der vorliegende neue Jahrgang des wohlbekannten Berichts nennt die beiden Begründer und ersten Herausgeber nur mehr auf dem Titel, indem die Redaktion jetzt ganz auf den bisherigen Mitherausgeber Danneel übergegangen ist. Dass das Unternehmen im bisherigen Geiste fortgeführt wird, ergibt sich nicht nur aus der Versicherung des Herausgebers, sondern aus einigen kennzeichnenden Eigentümlichkeiten des Textes. *W. O.*

Wellenlängen für spektralanalytische Untersuchungen auf Grund der ultravioletten Funkenspektren der Elemente von F. Exner und A. Haschek. Zwei Teile, 83 und 291 S. Leipzig und Wien, F. Deuticke 1902. Preis M. 16.—.

Die Verfasser haben das von ihnen beobachtete, sehr umfassende Material systematisch zusammengestellt und so dem allgemeinen Gebrauch zugänglich gemacht. Die von ihnen erreichte Genauigkeit beträgt durchschnittlich 0·015—0·013 A. E.; sie wird durch die Verschiebungen eingeschränkt, welche die Linien im Funkenspektrum gegenüber denen im Bogenspektrum in ungleichem Masse erfahren. Diese treten insbesondere bei den starken Linien der linienarmen Elemente auf; sie sind mit steigender Dampfdichte und daher gesteigerter Intensität nach der Seite der längern Wellen gerichtet und zeigen individuelle Beträge bei den verschiedenen Linien des Elements.

Da fast sämtliche zur Zeit sichergestellten Elemente untersucht worden sind, so hat auch ein Vergleich der Ergebnisse mit Rücksicht auf das periodische System durchgeführt werden können. Es ergiebt sich eine Anzahl deutlicher Beziehungen; wie bereits bekannt, haben z. B. die derselben Familie angehörenden Elemente ähnliche Spektren. Eine besonders auffallende Beziehung zeigt sich in der Anzahl der auftretenden Linien, da diese bei der Aufzeichnung gegen die

Atomgewichte alsbald die bekannte Wellenkurve gibt. Die Kurve entspricht ganz der von Humphreys. (Astrophys Journ. 6) für die Verschiebbarkeit der Linien durch Druck gegebenen dergestalt, dass die Linien um so weniger verschiebbar sind, je zahlreicher sie auftreten. *W. O.*

Principles of Inorganic Chemistry by H. C. Jones. XX + 521 Seiten. New-York, The Macmillan Company 1903. Preis 4 $.

Dieses Buch enthält eine Ausführung der Grundsätze, welche der Berichterstatter in der Vorrede seiner 1900 erschienenen „Grundlinien der anorganischen Chemie" niedergelegt und in dem genannten Buche selbst angewendet hat, und welche seitdem mehrfache, wenn auch meist stillschweigende praktische Anerkennung gefunden haben.

Hierbei sind freilich in dem vorliegenden Buche manche Dinge untergelaufen, welche vermuten lassen, dass dem Verfasser keine sehr ausgedehnten Lehrerfahrungen in dem behandelten Gebiete zu Gebote stehen So werden bereits Seite 15 chemische Formeln benutzt, ohne dass deren Bildung und Bedeutung vorher auseinandergesetzt war. Das Seite 20 beschriebene und sogar durch eine Zeichnung erläuterte Experiment hat der Verf. sicher niemals in solcher Weise ausgeführt, sonst hätte er bemerkt, dass Phosphor in reinem Sauerstoff nicht leuchtet und sich auch nicht merklich oxydiert. Seite 27 ist das Prinzip der Lindeschen Luftverflüssigung falsch angegeben. Und so liessen sich noch mancherlei Anstände aussprechen.

Der Verf. hat eine ausgedehnte und nützliche Tätigkeit für die Bekanntmachung und Verbreitung der neuern Fortschritte der Chemie in Amerika ausgeübt. Es wäre auf das lebhafteste zu bedauern, wenn er diese seine Wirksamkeit durch allzu schnelle und nicht genügend kritisch durchgearbeitete litterarische Produktion selbst abschwächen würde. So sei die hier ausgesprochene Mahnung als in seinem eigenen Interesse und in dem der gemeinsam zu fördernden grossen Aufgabe liegend aufgefasst. *W. O.*

Vorlesungen über Experimentalphysik von August Kundt, herausgegeben von K. Scheel XXIV + 852 Seiten. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1903. Preis M. 15.—.

Die „Vorlesungen" sind aus einer stenographischen Nachschrift entstanden, welche etwa fünf Jahre vor dem allzufrühen Tode Kundts auf seine Veranlassung ausgeführt und von ihm teilweise bearbeitet worden war. Die Herausgabe hat sich leider durch eine Anzahl von Hindernissen sehr verzögert, so dass erst jetzt der dringende Wunsch vieler, welche diese Vorlesungen gehört und ihren anregenden Einfluss erfahren hatten, erfüllt worden ist.

Der Herausgeber hat sachgemäss vermieden, das Manuskript im Sinne der inzwischen erfolgten Entwicklung der Wissenschaft umzuarbeiten, da hierdurch den Vorlesungen ihr persönlicher Charakter notwendig entzogen worden wäre. In diesem letztern, in der Art und Weise, wie ein ganz und gar in der realen Erscheinung und ihrer experimentellen Bewältigung lebender Physiker die allgemeinen Tatsachen der Wissenschaft sich selbst und seinen Schülern zurechtlegt, liegt auch das wesentliche Interesse des Buches. Erscheint dieses auch leider etwas zu spät für seine allgemeine Verwendung im Unterricht, so behält es doch immerhin neben dem Erinnerungswert für Kundts alte Schüler auch den all-

gemeinen pädagogischen Wert, der durch **Kundts** so überaus wirksame schulbildende Tätigkeit gewährleistet ist. Jeder Lehrer an Hoch- und Mittelschulen, der Physik und verwandte Gebiete vorzutragen hat, wird sicherlich viel Anregung und Hilfe aus diesen Vorlesungen entnehmen können, selbst dort, wo Anschauungen vorgetragen werden, die inzwischen durch den Fortschritt der Wissenschaft zurückgedrängt worden sind. *W. O.*

Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie von A. Bernthsen. 8. Aufl., 591 S. Braunschweig, F. Vieweg & Co. 1902. Preis M. 10.80.

Das Lehrbuch von Bernthsen ist zu wohlbekannt, als dass an dieser Stelle eine Kennzeichnung seiner Beschaffenheit oder seines Wertes erforderlich wäre. So sei nur bemerkt, dass die vorgenommenen Änderungen und Ergänzungen sach- und zweckgemäss sind und den Wert des Buches erhöhen. Auf Seite 1 befindet sich die irrtümliche Ansicht ausgesprochen, als sei Berzelius ein Vertreter der „Lebenskraft" gewesen. Das Gegenteil hiervon ist richtig. Worauf dieser weitverbreitete Irrtum zurückzuführen ist, weiss ich nicht anzugeben; vermutlich hat eines der einflussreichen frühern Lehrbücher, etwa das von Gerhardt oder Kekulé, ihn verursacht. *W. O.*

Arbeitsmethoden für organisch-chemische Laboratorien von Lassar-Cohn. 3. Aufl. Spezieller Teil, dritter Abschnitt, Seite 717—1076. Hamburg und Leipzig, L. Voss 1902. Preis M. 12.—.

Die früher erschienenen Teile dieses ausgedehnten Werkes sind bereits mehrfach besprochen worden (**41**, 384), so das der Hinweis auf die vorliegende Lieferung genügt. Es ist der vorletzte Teil des gesamten Werkes, das durch die bevorstehende vierte Lieferung abgeschlossen sein wird. *W. O.*

A treatise of the theory of solution, including the phenomena of electrolysis by W. C. D. Whetham. IX + 488 Seiten. Cambridge, University Press 1902.

Die erste Ausgabe dieses Buches ist vor etwa sieben Jahren unter etwas anderm Titel erschienen und in dieser Zeitschrift (**17**, 759) besprochen worden. Das gegenwärtige Werk beruht zwar auf jenem, ist aber vielfach erweitert und umgearbeitet worden. Bei dieser Gelegenheit sind die in der ersten Anzeige erwähnten Fehler und Unvollkommenheiten grösstenteils verbessert worden, doch ist auch gegenwärtig allerlei zu erinnern. So ist insbesondere die geschichtliche Darstellung, die der Verf. im Anschluss an die von ihm genannten Vorlagen gibt, vielfach unvollkommen oder direkt irreführend; hier sei ihm des Berichterstatters „Elektrochemie" empfohlen, welche überall die erforderlichen Dokumente bringt.

An der Darstellung ist insbesondere die physikalisch-mathematische Seite zu loben, in der sich der Verf. offenbar viel heimischer fühlt, als in chemischen Fragen. Im übrigen ist nicht leicht ersichtlich, für welche Klasse von Lesern das Buch geschrieben ist. Der Anfänger, an den es sich seinem ganzen Umfange und dem Masse des Eindringens in die einzelnen Fragen nach wendet, wird sich durch das einleitende, kurz und wenig anschaulich geratene thermodynamische Eingangskapitel meist abgeschreckt finden, und für den Fortgeschrittenen bringt es zu wenig. Die zum Schluss abgedruckten Tabellen von Fitzpatrick vom Jahre 1893 sind grösstenteils veraltet. *W. O.*

Reduktionskurven zur Gauss-Poggendorffschen Spiegelablesung von A. Schweitzer. Zürich, E. Speidel 1901. Preis M. 1. —.

In drei Kurventafeln sind die Korrektionswerte verzeichnet, welche aus der Skalenablesung auf den Ausschlagwinkel, dessen Tangente oder den Sinus des halben Ausschlagwinkels überzugehen gestatten. *W. O.*

Acht Vorträge über physikalische Chemie, gehalten auf Einladung der Universität Chicago von J. H. van't Hoff. 81 S. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn 1902. Preis M. 2.50.

Die Vorträge sind vorwiegend allgemeinverständlichen Charakters und beziehen sich je paarweise auf das Verhältnis der physikalischen Chemie zur Chemie, zur Industrie, zur Physiologie und zur Geologie. Es bedarf keiner Hervorhebung, dass wenn auch meist ein bekanntes Material bearbeitet ist, doch überall eine Fülle persönlicher Bemerkungen und originaler Auffassungen und Ausblicke auch den in diesem Gebiete der Wissenschaft Heimischen fesselt. *W. O.*

Das Selen und seine Bedeutung für die Elektrotechnik mit besonderer Berücksichtigung der drahtlosen Telephonie von E. Ruhmer. 57 Seiten. Berlin, Verlag des „Mechaniker" 1902. Preis M. 2.40. —.

Die Eigenschaft des Selens, seine Leitfähigkeit durch Belichtung zu ändern, hat von jeher die Phantasie der Erfinder angeregt, und so sind im Laufe der Zeit zahllose Pläne für die Herstellung von Fernsehern und ähnlichen Dingen entstanden und veröffentlicht worden. Zu einer praktischen Verwertung ist man indessen erst seit verhältnismässig kurzer Zeit gelangt, und der Verfasser des vorliegenden Werkchens gehört zu den erfolgreichsten Arbeitern des Gebietes. Man wird also diesen sachkundigen und eingehenden Darlegungen mit besonderm Interesse folgen können, zumal sich unzweifelhaft aus diesen Versuchen auch mancherlei ergeben wird, was für die Laboratoriumstechnik nutzbar oder angenehm ist.

Der Inhalt zerfällt in drei Teile: das Selen und seine Eigenschaften; die Bedeutung des Selens für die Elektrotechnik; die Telephonie ohne Draht. Im zweiten sind die oben erwähnten Pläne und Vorschläge zusammengestellt, der dritte bringt den Bericht über die neuesten, erfolgreichen Versuche. Einige Seiten „Ausblicke" machen den Schluss. *W. O.*

L'enseignement pratique de la physique dans 206 laboratoires de l'Europe, de l'Amerique et de l'Australie. par B. Weinberg. 126 Seiten. Odessa, Imprimerie Economique 1902.

Der Verfasser hat mit grossem Fleisse eine Anzahl von Angaben zusammengebracht, welche sich auf Form und Inhalt des Unterrichtes in der Physik an den Hochschulen beziehen, und das gewonnene Material in eine Anzahl Tabellen geordnet. Eine weitere Verarbeitung des Materials hat nicht stattgefunden, doch werden auch die unmittelbaren Zahlen auf mancherlei Fragen interessante Auskunft geben können. *W. O.*

Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einem kurzen Grundriss der Mineralogie von J. Lorscheid, 15. Aufl. von F. Lehmann. VIII + 344 Seiten. Freiburg i. B., Herdersche Verlagshandlung 1902. Preis M.3.60.—.

Eine Durchsicht der neuen Auflage des verbreiteten Schulbuches zeigt, dass die konservativen Tendenzen noch weit über Gebühr berücksichtigt worden sind. Von Neuerungen ist nur die unzweckmässigste, die Beziehung der Verbindungsgewichte auf $H = 1$ aufgenommen worden. *W. O.*

Grundzüge der Elektrochemie auf experimenteller Basis von R. Lüpke. Vierte, mit der dritten gleichlautende Aufl. 286 Seiten. Berlin, J. Springer 1903. Preis M.5.—.

Das treffliche Werk Lüpkes ist so bekannt, dass es einer erneuten Anzeige seiner Beschaffenheit an dieser Stelle nicht bedarf. So sei nur die Genugtuung über den schnellen Verbrauch der Auflagen ausgesprochen, der ein unverkennbares Zeichen für die allgemeine Teilnahme an der heutigen Elektrochemie und damit an der neuen Wendung der allgemeinen Chemie ist. *W. O.*

Die Naturkräfte. Ein Weltbild der physikalischen und chemischen Erscheinungen von M. W. Meyer. Erste Lieferung, 48 Seiten. Zusammen 15 Lieferungen, Leipzig und Wien, Verlag des Bibliographischen Instituts 1903. Gesamtpreis M.15.—.

Das von dem frühern Direktor der Berliner „Urania" unternommene Werk soll dem gebildeten Laien die allgemeinsten Begriffe der Astronomie, Physik und Chemie klar machen; diese Aufgabe wird durch die wohlbekannte Illustrationskunst des berühmten Verlages unterstützt. Bei der grossen Begabung und Erfahrung des Verfassers in der populären Darstellung darf man ein namentlich in den ersten Teilen vollkommen sachgemäss gearbeitetes Werk erwarten.

Die Durchsicht der vorliegenden Lieferung lässt den Verfasser als überzeugten Atomisten erkennen, dessen Darstellung der Vorzüge dieser Anschauung gegenüber den entgegenstehenden nicht immer gerecht ist. Doch weiss er sich hierin mit der Mehrzahl der Zeit- und Fachgenossen, insbesondere der ältern, im Einklange. *W. O.*

Monographien über angewandte Elektrochemie. IV. Einrichtungen von elektrolytischen Laboratorien mit besonderer Berücksichtigung der Bedürfnisse für die Hüttenpraxis von H. Nissenson. 51 Seiten. Preis M.2.40—. **V. Die Herstellung von Metallgegenständen auf elektrolytischem Wege und die Elektrogravüre** von W. Pfannhauser. 146 Seiten. Halle a. S., W. Knapp 1903. Preis M.7.—.

Die beiden vorliegenden Bändchen sind wesentlich von Praktikern für die Praxis geschrieben und enthalten vielerlei wertvolle Belehrung, wie bei den wohlbekannten Namen der Verf. zu erwarten war. Die Ausstattung ist die bekannte saubere dieses Verlages; auch in der Ansetzung auffallend hoher Preise treffen wir bekannte Gepflogenheiten wieder. *W. O.*

Vorlesungen über theoretische Physik von H. v. Helmholtz. Bd. II. **Dynamik kontinuierlich verbreiteter Massen,** herausgegeben von O. Krigar-Menzel. VIII + 247 Seiten. Leipzig, J. A. Barth 1902. Preis M. 12.—.

Der vorliegende, in der Reihe des Erscheinens vierte, im System zweite Band der berühmten Vorlesungen behandelt im wesentlichen die Elastizitätslehre und enthält von der gleichfalls hierhergehörigen Hydrodynamik nur einige Andeutungen. Die Vorträge, nach welchen die der Ausgabe zu Grunde liegende Niederschrift hergestellt worden ist, waren die letzten, welche Helmholtz gehalten hat; sie konnten infolge seiner Erkrankung, die zu seinem Tode führte, nicht beendet werden. Doch bemerkt der Herausgeber, dass der hierdurch ausgefallene sachliche Inhalt, gemäss den kurzen Notizen für die Vorlesung, teils in andern Bänden Enthaltenes wieder gebracht hätte, teils durch die leicht zugängliche Abhandlung von Helmholtz über die Wirbelbewegungen bestimmt war. In Verlust geraten sind daher nur die Bemerkungen und Ausblicke, welche Helmholtz auch an die Darstellung bekannter Dinge zu knüpfen wusste: allerdings ein nicht geringer Verlust.

Im übrigen ist nur zu wiederholen, was bei der Anzeige der frühern Bände über diese monumentalen Vorlesungen gesagt worden ist. *W. O.*

Oeuvres complètes de J.-C. Galissard de Marignac. Tome II, 1860—1887. 839 Seiten. Genf, Ch. Eggimann & Co., Paris, Masson & Co., Berlin, Friedländer & Sohn.

In kurzer Frist ist dem ersten Bande der gesammelten Werke Marignacs, über den bereits (42, 255) berichtet worden ist, der zweite gefolgt. Er enthält die Arbeiten bis zum Tode Marignacs und zum Schlusse einige bibliographische und andere Zusammenstellungen, insbesondere eine Vergleichstabelle der von Marignac ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen mit den jetzt angenommenen Werten. In dieser treten einige sehr grosse Unterschiede hervor, die nicht durch Ungenauigkeit der Bestimmungen, sondern durch eine veränderte Wahl der Verhältnisse zwischen Äquivalent- und Atomgewicht veranlasst worden sind, und deren Umrechnung den Vergleich anschaulicher gemacht hätte.

Schliesslich sei eine allgemeine Bemerkung gestattet, welche sich auf das Äusserliche derartiger Ausgaben bezieht. Gewöhnlich gibt man der Hochachtung vor dem Manne, dessen gesammelte Werke man zugänglich macht, auch durch eine Vergrösserung des Formates über das Gebräuchliche hinaus Ausdruck. Derartige „monumentale" Ausgaben sind nun für die Bibliothek wie für den Gebrauch äusserst unbequem. In der Bibliothek erweist sich das Format zu gross, um das Buch dorthin zu stellen, wohin es seinem Inhalte nach gehört, und es bleibt schliesslich nichts übrig, als ein Sonderfach für solche grossen Bücher verschiedensten Inhaltes anzulegen. Und ebenso bringt beim Gebrauche das grosse Format auf dem Arbeitstische mancherlei Störung mit sich. Also lieber gewöhnliches Format! Und wenn ein äusserer Ausdruck für den Wert des Gebotenen gesucht wird, so kann man diesen ja in der Wahl eines besonders guten Papiers und einer dazu passenden Type finden. *W. O.*

Zur Kenntnis der Leitfähigkeiten und innern Reibungen von Lösungen.

Von

G. Rudorf.

(Mit 5 Figuren im Text.)

Die vorliegende Abhandlung zerfällt in zwei Teile, von denen der erste die Leitfähigkeiten von gemischten Elektrolyten behandelt und im wesentlichen eine Fortsetzung der Wolfschen Arbeit bildet, während der zweite sich mit der innern Reibung von Lösungen und Lösungsgemischen beschäftigt. Das Ziel dieses Teiles, welches jedoch nicht erreicht wurde, war die Auffindung einer schon längere Zeit gesuchten Beziehung zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung. Statt dessen konnten aber Beziehungen zwischen der Reibung und der Konzentration gefunden werden, die mit den Gefrierpunktsmessungen im Einklang sind.

Erster Teil. Leitfähigkeiten.

1. Geschichtliches.

Es handelt sich um die Leitfähigkeiten von Gemischen aus Wasser, Essigsäure und Salzen. Die Untersuchungen könnten also entweder als Messungen an zwei Elektrolyten in einem Lösungsmittel oder als Messungen an einem Elektrolyt in einem gemischten Lösungsmittel betrachtet werden. Theoretisch ist erstere Auffassung richtiger, da ja Essigsäure auch ein Elektrolyt ist.

Arbeiten über dieses Thema liegen genug vor, doch haben nur wenig von ihnen irgend welche Verallgemeinerungen gebracht.

Bouchotte[1]) scheint der erste gewesen zu sein, der über die Leitfähigkeit von gemischten Lösungen gearbeitet hat. Untersucht wurden Mischungen von $ZnCl_2$ mit $Zn(NO_3)_2$, und von $ZnSO_4$ mit $CuSO_4$ in Wasser. Paalzow[2]) beschäftigte sich mit Mischungen von $ZnSO_4$ mit $CuSO_4$, von H_2SO_4 mit $ZnSO_4$ und mit $CuSO_4$. Beide fanden, dass sich

[1]) Compt. rend. **62**, 955—956 (1866).

[2]) Pogg. Ann. **136**, 489—494 (1869).

die Leitfähigkeit — ausser bei $Zn(NO_3)_2 + ZnCl_2$ — des Gemisches nicht additiv berechnen liesse. Im übrigen sind aber auch ihre Versuche ziemlich unexakt gewesen. Bouchotte gibt überhaupt keine Zahlen an. Svenson[1]) untersuchte für zwei Konzentrationen Lösungen von verschiedenen Alaunen. Über Kaliumalaun liegt auch eine Messung von Kohlrausch[2]) vor. Grotrian[3]) untersuchte Lösungen von CdJ_2 und KJ und fand, dass bei höhern Konzentrationen das Komplexmolekül K_2CdJ_4 gebildet wird.

Über die Bildung, resp. Spaltung von Doppelsalzen in Lösung, sowie deren Leitfähigkeiten hat Kistiakowsky[4]) — und Klein[5]) vor ihm — eine längere Arbeit ausgeführt. Es gelangten zur Untersuchung Salze wie $K_3Fe(CN)_6$, die nach Abegg und Bodländer[6]) als stark komplex bezeichnet werden, und solche wie $MgCl_2.2KCl$, die nur schwach komplex sind. Bei der ersten Klasse handelte es sich offenbar nicht mehr um Mischungen von Elektrolyten. Bei der zweiten Klasse konnte in den meisten Fällen keine Komplexbildung nachgewiesen werden, so dass diese Salze dann in Lösung als Gemische zu betrachten wären.

Verschiedene Mischungen von $NaCl$, KCl. $LiCl$, NH_4Cl und $BaCl_2$ waren Gegenstand zweier Abhandlungen von Bender[7]). Dieser fand auch die „korrespondierenden“ oder, wie sie Arrhenius[8]) nannte, „isohydrischen“ Lösungen auf.

„Isohydrisch sind zwei solche Lösungen, deren Leitvermögen oder mit andern Worten elektrolytische Dissociation nicht geändert wird, wenn man sie vermischt.“

Die Theorie dieser Lösungen ist von Arrhenius ausgearbeitet und von ihm und andern, z. B. Wakeman[9]), Moore[10]), eingehend der Prüfung unterworfen worden.

Hopfgartner[11]) und Hoffmeister[12]) untersuchten die „Stromleitung“ in gemischten Elektrolyten“ mittels Überführungsversuche und fanden,

[1]) Jahresberichte 1878, 143.
[2]) Wied. Ann. **6**, 1—51 (1879).
[3]) Wied. Ann. **18**, 177—213 (1883).
[4]) Diese Zeitschr. **6**, 97—121 (1890).
[5]) Wied. Ann. **27**, 151—178 (1886).
[6]) Zeitschr. f. anorgan. Chemie **20**, 453—499 (1899).
[7]) Wied. Ann. **22**, 179—203 (1884) und **31**, 872—888 (1887).
[8]) Wied. Ann. **30**, 51—76 (1887) und Diese Zeitschr. **2**, 284—295 (1888).
[9]) Diese Zeitschr. **15**, 159—182 (1894).
[10]) Diese Zeitschr. **9**, 327—329 (1892).
[11]) Diese Zeitschr. **25**, 115—143 (1898).
[12]) Diese Zeitschr. **27**, 345—353 (1898).

dass in den Mischungen, bis zu einer mässigen Konzentration, die Überführungszahl eines Ions unverändert bleibt.

Mac Gregor und Archibald[1]), sowie auch ersterer allein[2]) haben einige Messungen über gemischte Elektrolyte angestellt und aus ihren Versuchsresultaten Formeln und Kurven zur Berechnung der Leitfähigkeiten von Gemischen aufgestellt, die aber als verfehlt zu betrachten sind, da sie auf ganz unsichern Füssen stehen und in der Tat auch den experimentell erhaltenen Versuchsergebnissen nicht entsprechen.

Barmwater[3]) hat längere theoretische Betrachtungen — auch einige Versuche — über diese Frage aufgestellt, die dann weiter von Sabat[4]) geprüft wurden und sich als unzulänglich erwiesen haben, da sie nur für verdünnte Lösungen gültig sind. Ausser der Arbeit von Wolf[5]), die aber zu einer besondern Besprechung gelangen soll, sind somit alle Abhandlungen aus diesem Gebiet angeführt worden. Es gibt aber noch eine ganze Reihe Arbeiten über den Einfluss des Zusatzes eines Nichtleiters auf die Leitfähigkeit einer Lösung. In den meisten Fällen wurde Äthylalkohol als Nichtleiter angewendet, obgleich er streng genommen dies nicht ist. Die ersten Bestimmungen rühren von Stephan[6]) her. Er fand, dass das Verhältnis der Leitfähigkeiten von Alkalihaloiden in wässrigen und alkoholischen Lösungen, die in Bezug auf Salz sehr verdünnt waren, konstant sei. Es könnte daher die Leitfähigkeit einer Lösung von z. B. KCl in wässrigen Alkohol direkt aus der Leitfähigkeit der rein wässrigen Lösung von demselben Gehalt durch Multiplikation mit einem konstanten Faktor erhalten werden.

Lenz[7]) untersuchte Lösungen von KJ, NaJ, CdJ, K_2CO_3, K_2CrO_4 und $C_6H_2(NO_2)_3(OH)$ in wässrigem Alkohol, ohne aber irgend etwas besonderes herauszufinden. Die erste Arbeit, die übersichtliche Resultate brachte, ist eine von Arrhenius[8]). Dieser stellte die Formel auf:

$$l = l_0\left(1 - \frac{\alpha x}{2}\right)^2,$$

wo l_0 die Leitfähigkeit einer Lösung vor und l die Leitfähigkeit nach Zusatz von x°/₀ eines Nichtelektrolyts, und α eine Konstante ist. Diese

[1]) Phil. Mag. (5) **45**, 151—157 (1898).
[2]) Diese Zeitschr. **33**, 529—539 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **28**, 131—136 424—430 (1899).
[4]) Diese Zeitschr. **41**, 224—231 (1902).
[5]) Diese Zeitschr. **40**, 222—225 (1902).
[6]) Wied. Ann. **17**, 673—701 (1882).
[7]) Wied. Ann. (Beiblätter) **7**, 399—406 (1883).
[8]) Diese Zeitschr. **9**, 487—511 (1892).

Formel wurde von Holland[1]) und von Strindberg[2]) geprüft und in allerneuester Zeit wieder von Roth[3]). Beide erstgenannten fanden sie im grossen ganzen zutreffend, während Roth gezeigt hat, dass sie nur bis zu einem Alkoholgehalt von ca. 10 Volumenprozenten gültig ist.

Holland hatte meistens Methylalkohol als Lösungsmittel benutzt, während Benzol, Toluol, Xylol und Terpentinöl als Nichtelektrolyte dienten. Als Salze kamen die Nitrate von *Li*, *Na*, *K*, NH_4 und *Ca* und die Chloride von *Cu* und *Na* in Anwendung.

Wakeman[4]) untersuchte die Leitfähigkeiten von gemischten organischen Säuren, Walker und Hambly[5]) die von Dimethylammoniumchlorid, und Roth, sowie auch Hantzsch[6]) und Cohen[7]), die von *KCl* in Wasser-Alkoholgemischen; Hantzsch ausserdem noch Lösungen von Elektrolyten und Nichtelektrolyten, die sich in einigen Fällen, z. B. $AgNO_3$ und Methylamin, zu Komplexen vereinigen und in andern, z. B. *NaCl* und Harnstoff, nicht. Alle Beobachter stimmen darin überein, dass sie eine Abnahme der Leitfähigkeit durch Zusatz eines Nichtleiters konstatiert haben. Während Cohen, Wakeman, Walker und Hambly das Verhältnis $\frac{\lambda_{(Wasser)}}{\lambda_{(Alkohol)}}$ bis zu einem ziemlich hohen Alkoholgehalt als konstant fanden, zeigte Roth, dass dies doch nicht zutrifft, sondern dass vielmehr bei steigender Verdünnung der Wert abnimmt, und da die Konstanz selbst bei sehr grossen Verdünnungen noch nicht erreicht wird, schliesst er, dass sowohl die Beweglichkeit der Ionen, als der Dissociationsgrad durch die Gegenwart des Alkohols beeinflusst wird.

Die Versuche Roths sind durch ihre grosse Genauigkeit charakterisiert, doch konnte der Verfasser keine allgemeinen Schlüsse ziehen. Der einzige, der, wie es scheint, dies bis jetzt getan hat, ist Wolf[8]).

Wolf untersuchte eine Reihe Lösungen, die aus Mischungen von schlechten Leitern (z. B. Alkohol, Essigsäure) in höherer Konzentration und guten Leitern (z. B. *NaBr*) in geringerer Konzentration bestanden, und fand folgendes:

Wenn man von der additiv berechneten Leitfähigkeit ($\varkappa$) der beiden in der Lösung befindlichen Elektrolyte die gefundene Leitfähigkeit

---

[1]) Wied. Ann. **50**, 261—292 (1893).
[2]) Diese Zeitschr. **14**, 161—162 (1894).
[3]) Diese Zeitschr. **42**, 209—224 (1902).
[4]) Diese Zeitschr. **11**, 49—74 (1893).
[5]) Journ. Chem. Soc. **71**, 61—72 (1897).
[6]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 332—340 (1900).
[7]) Diese Zeitschr. **25**, 1—45 (1898).
[8]) Loc. cit.

($\varkappa$) abzieht und diese Differenz $(\varkappa - \varkappa')$ mit 100 multipliziert, durch die Leitfähigkeit des guten Leiters $(\varkappa_1)$ und die Normalität (n) des schlechten Leiters dividiert, dann ist der Wert D dieses Ausdruckes ein konstanter. Also:

$$D = \frac{100(\varkappa - \varkappa')}{\varkappa_1 n} = \text{konst.}$$

Für Essigsäure hat D den Wert ca. 8·5. Als Beispiel möge sein Versuch Nr. 11, bei dem es sich um ein Gemisch von 0·0282-norm. *NaBr* und 0·194-norm. Essigsäure handelt, dienen. Es ist hier $\varkappa_1$ (*NaBr*) = 0·003206, $\varkappa$ (Säure) = 0·001481, daher $\varkappa$ = 0·004687. Gefunden wurde $\varkappa'$ = 0·004430, woraus folgt:

$$D = \frac{0{\cdot}000257 \times 100}{0{\cdot}003206 \times 0{\cdot}94} = 8{\cdot}51.$$

Es wurde hier angenommen, dass der Dissociationsgrad des Bromnatriums infolge seiner geringen Konzentration durch den Essigsäurezusatz nicht geändert wird, was auch wohl ziemlich berechtigt ist. Arrhenius[1]) hatte schon darauf hingewiesen, dass, je stärker ein Elektrolyt ist, desto weniger sein Dissociationsgrad durch Änderung des Lösungsmediums geändert wird. Es wäre vielleicht besser, von dem Leitfähigkeitsverhältnis, d. h. $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ zu sprechen, statt vom Dissociationsgrad, da nach neuern Untersuchungen von Jahn[2]) u. a. der Wert von $\frac{\lambda_v}{\lambda_\infty}$ kein exaktes Mass für die Dissociation gibt. Hiervon soll weiter unten die Rede sein.

Jedenfalls würde in dem oben erwähnten Fall keine merkliche Reaktion wie:

$$NaBr + HOOC.CH_3 = HBr + NaOOC.CH_3$$

eintreten und könnte daher durch isohydrische Beeinflussung nicht störend wirken. Der D-Wert wäre somit ein Faktor, der als Korrektionsglied für den Einfluss der Essigsäure auf die Beweglichkeit der Ionen angesehen werden kann. Dass er bis zu einer gewissen Grenze wirklich konstant ist, geht daraus hervor, dass man auch andere starke Elektrolyte und andere Konzentrationen anwenden kann, ohne hierbei den D-Wert zu ändern.

Bei Alkohol war die Sache ebenso, nur dass hier D etwa 13·5 betrug. Es schien auch hervorzugehen, dass dieser D-Wert mit der innern Reibung des Lösungsmittels irgend wie zusammenhängt, doch hat Wolf dies nicht näher verfolgt.

[1]) Diese Zeitschr. **9, 487—511** (**1892**).
[2]) Diese Zeitschr. **33, 545—576** (**1900**).

Aus diesen Gründen habe ich mich entschlossen, auf Veranlassung von Herrn Prof. Abegg, diese von Wolf begonnenen Versuche etwas weiter zu führen unter besonderer Berücksichtigung der höhern Essigsäurekonzentrationen, um zu sehen, ob hier nicht vielleicht noch andere interessante Beziehungen herauszufinden seien.

2. Experimentelles.

Der nun folgende Teil bildet also im wesentlichen eine Fortsetzung der im hiesigen Institut von Wolf vor kurzem gemachten Arbeit, speziell unter Anwendung der höhern Essigsäurekonzentrationen. Über die Ausführung der Versuche ist weiter nichts zu bemerken. Sie wurden in derselben Weise als die von Wolf angestellt, unter Anwendung einer Kohlrauschschen Walzenbrücke, einem genau geaichten Widerstandskasten und Tauchelektroden. Ferner wurden alle Pipetten und Messkolben kalibriert, um über die Genauigkeit der Versuche Aufschluss zu geben. Die angewandten Präparate waren von Kahlbaum bezogen und als rein angenommen. Alle Messungen wurden bei $25 \pm 0.05^{\circ}$ ausgeführt. Das destillierte Wasser hatte eine Eigenleitfähigkeit von ca. $4 \cdot 10^{-6}$; es wurde aber einfach so ohne Verbesserung benutzt, da ein hierdurch bedingter Fehler wenig ins Gewicht fällt. Zuerst wurde eine Reihe von Messungen mit Essigsäure und Natriumacetat angestellt. Die Lösungen waren in Bezug auf Acetat 0·025-norm., während die Essigsäurekonzentration geändert wurde. Es zeigte sich sehr bald, dass, wenn nicht mit grosser Exaktheit gearbeitet wurde, die Resultate völlig unbrauchbar sein können des grossen Einflusses wegen, welchen schon kleine Versuchsfehler auf die Messungen, besonders bei den niedrigen Konzentrationen haben würden. Die erste brauchbare Versuchsreihe ist in der Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1.

0·025 *Na*-Acetat + *n*-Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa$ (Säure)	$\varkappa$ (Acetat)	$\varkappa$ (Gemisch)
1	5·016	0·001640	0·002010	0·001874
2	2·508	0·001863	0·002010	0·002136
3	1·254	0·001614	0·002010	0·002149
4	0·627	0·001261	0·002010	0·002113
5	0·313	0·000932	0·002010	0·002066
6	0·157	0·000665	0·002010	0·002043
7	0·078	0·000473	0·002010	0·002032
8	0·039	0·000334	0·002010	0·002027
9	0·019	0·000234	0·002010	0·002016
10	0·000	—	0·002010	0·002010

Die Konzentrationsverhältnisse sind so zu verstehen, dass die ganze Lösung in Bezug auf Acetat 0·025-norm. und auf Essigsäure n-norm. war; sie wurde also dargestellt durch Mischung von gleichen Volumen 0·05-norm. Acetat und 2 n-norm. Säure und evtl. unter Zusatz von etwas Wasser, falls Kontraktion eintrat. Über die nähern Einzelheiten sei auf die Abhandlung von Wolf verwiesen.

Die in der Tabelle 1 erhaltenen Resultate sind in der Figur 1 aufgezeichnet, woraus ersichtlich ist, dass das Maximum der Leitfähigkeit durch Zusatz von Acetat beträchtlich verschoben wird, und zwar in dem Sinne, dass es jetzt bei einer geringern Säurekonzentration auftritt. Dies wird natürlich durch das Vorhandensein des Acetats bedingt, wodurch die Dissociation der Essigsäure zurückgedrängt wird.

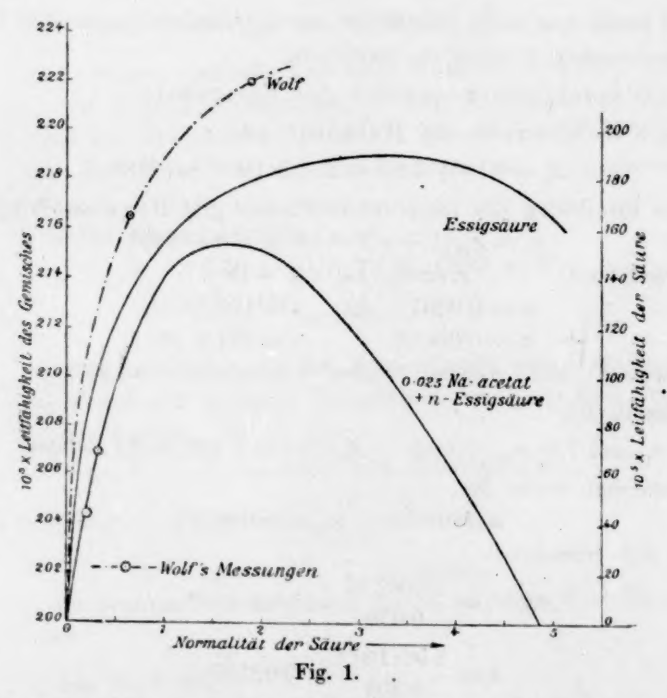


Fig. 1.

Die Werte für $\varkappa$(Säure) und $\varkappa$(Acetat) stimmen mit denen von Wolf gut überein, was aber bei den Gemischwerten nicht mehr der Fall ist. Das von Wolf gefundene $\varkappa$ ist fast immer grösser als das von mir beobachtete. Die vorliegenden Zahlen sind aber wohl zuverlässiger als die Wolfschen, und eine Erklärung für den zum Teil ganz beträchtlichen Unterschied ist schwer zu finden. Zum Vergleich seien

einige der Wolfschen Zahlen hier wiedergegeben, die auch in der Figur 1 eingetragen sind, woraus hervorgeht, dass meine Resultate ziemlich gut auf einer glatten Kurve liegen, während dies bei denen von Wolf kaum mehr zutrifft. Auch deswegen dürfte meinen Versuchen der Vorzug zu geben sein.

Wolf		Rudorf	
n	$\varkappa$ (Gemisch)	n	$\varkappa$ (Gemisch)
1·88	0·002202	2·508	0·002136
0·64	0·002163	1·254	0·002149
0·267	0·002066	0·627	0·002113
0·178	0·002044	0·313	0·002066
0·134	0·002038	0·157	0·002043
0·0534	0·002017 (!)	0·078	0·002032
0·04	0·002026	0·039	0·002027

Es bleibt nun übrig, die Werte von $\varkappa$ (Gemisch) nach dem folgenden theoretischen Schema zu berechnen.

a. Dissociationskonstante der Essigsäure.

Nach Kohlrausch und Holborn[1]) ist:

$$\Lambda_0 = 318 + 33{\cdot}7 = 351{\cdot}7 . 10^{-3} \text{ bei } 18^0.$$

Zur Ermittlung des Temperatureinflusses gibt Déguisne[2]) folgende Formel: $\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + c(t - 18) + c'(t - 18)^2]$

oder angenähert: $\varkappa_t = \varkappa_{18}[1 + c(t - 18)]$.

Für: $n = 0{\cdot}0001$ ist $c = 179.10^{-4}$,

$n = 0{\cdot}00005$ $c = 184{\cdot}2.10^{-4}$.

Für: $n = 0$, also $v = \infty$, wollen wir setzen: $c = 185.10^{-4}$.

Hieraus folgt:

$$\varkappa_{25} = 1{\cdot}129 . \varkappa_{18} \quad \text{und} \quad \Lambda_0(25^0) = 1{\cdot}129 . 0{\cdot}352 = 0{\cdot}397.$$

Gefunden wurde für:

$$n = 0{\cdot}039, \quad \varkappa_{25} = 0{\cdot}000334,$$

woraus sich berechnet:

$$\Lambda(25^0) = \frac{0{\cdot}000334}{0{\cdot}039} = 8{\cdot}56.10^{-3};$$

daher: $$\alpha = \frac{8{\cdot}56.10^{-3}}{0{\cdot}397} = 0{\cdot}02157$$

und: $$K = \frac{\alpha^2 n}{1 - \alpha} = 1{\cdot}85.10^{-5}.$$

Dieser Wert stimmt mit dem von Ostwald gegebenen gut überein.

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte 1898. S. 200.

[2]) Siehe Kohlrausch und Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte, S. 199.

b. Berechnung von $\varkappa$ (Gemisch).

Zuerst handelt es sich um den Dissociationsgrad des *Na*-Acetats, und hier werden wir einer gewissen Unsicherheit begegnen. Nach Daten von Kohlrausch und Holborn[1]) ist bei 18° für:

$$n = 0{\cdot}025, \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \alpha = \frac{68{\cdot}1}{78{\cdot}1} = 87\,\%,$$

und dieser Wert wird auch bei 25° nicht viel anders sein. Bei steigender Temperatur nimmt zwar die Leitfähigkeit zu, doch ist dies fast ausschliesslich der Verminderung der innern Reibung zuzuschreiben, besonders da Λ_0 rascher zunimmt, und daher α mit steigender Temperatur abnimmt. Die Änderungen sind aber sicher klein und hier zu vernachlässigen (vgl. Krannhals[2])). In der Tat erhält man auch aus Bredigs[3]) Zahlen für 25° 86%, und aus Ostwalds[4]) 89%.

Nach Jahn[5]) gibt nun das Verhältnis $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ kein genaues Mass für α, sondern in diesem speziellen Fall einen Wert, der etwa 10% zu hoch ist[6]). Führen wir diese Korrektion ein, so folgt $\alpha =$ ca. 78%, welcher Wert auch hier zur Berechnung dienen soll (Wolf benutzte 75%).

Zur Ermittlung von $\varkappa$ (Gemisch) kann man folgendermassen verfahren:

Aus der Dissociationsgleichung

$$CH_3.COOH \rightleftarrows CH_3.COO' + H^{\cdot}$$

folgt:

$$\frac{C_{Ac'}.\,C_{H^{\cdot}}}{C_{HAc}} = 1{\cdot}85.10^{-5}.$$

$C_{Ac'}$ ist aber fast gleich mit der Konzentration der Acet-Ionen des *Na*-Acetats wegen der geringen Dissociation der Essigsäure im Vergleich zu der des Acetats. Es ist also:

$$C_{Ac'} = 0{\cdot}025.0{\cdot}78 = 0{\cdot}0195 \text{ norm.}$$

Hieraus folgt:

$$C_{H^{\cdot}} = \frac{1{\cdot}85.10^{-5}.n}{0{\cdot}0195}\text{-norm.}$$

$$= [9{\cdot}5.10^{-4}n]\text{-norm.},$$

wo n die gesamte Normalität der Säure ist. Der Wert für $\varkappa$ (Gemisch) ist daher:

---

1) Loc. cit. S. 200.

2) Diese Zeitschr. **5**, 250—258 (1890).

3) Diese Zeitschr. **13**, 191—288 (1894).

4) Diese Zeitschr. **2**, 840—857 (1893).

5) Diese Zeitschr. **33**, 545—576 (1900).

6) Jahn selbst hat mit *Na*-Acetat nicht gearbeitet, sondern mit *KCl* und *NaCl*. Da aber *Na*-Acetat auch ein starker Elektrolyt ist, so dürfte die Anwendung von Jahns Schlüssen auf dieses Salz auch gestattet sein.

$$\varkappa\,(\text{Gemisch}) = [9{\cdot}5 . 10^{-4} . 0{\cdot}397 . n] + 0{\cdot}002010$$
$$= [3{\cdot}77 . 10^{-4} n] + 0{\cdot}002010.$$

Dieser Wert möge mit $\varkappa'$ bezeichnet werden. Nach den Versuchen von Wolf wissen wir, dass dieser Wert infolge des verzögernden Einflusses der Essigsäure auf die Beweglichkeit der Ionen korrigiert werden muss. Dieser Korrektionsfaktor (der D-Wert) ist gleich 8·5% pro Mol zu setzen. Es ist also:

$$\varkappa'(\text{korr.}) = \varkappa'[1 - 0{\cdot}085\,n] = \varkappa''.$$

Um nun die Anwendung dieses Berechnungsschemas klar zu machen, soll der Versuch 6 durchgeführt werden. In diesem Fall ist:

$$C_{H^{\cdot}} = 9{\cdot}5 . 10^{-4} . 0{\cdot}157 = 1{\cdot}48 . 10^{-4},$$
$$\varkappa' = 0{\cdot}588 . 10^{-4} + 0{\cdot}002010 = 0{\cdot}002069,$$
$$\varkappa'' = 0{\cdot}002069\,[1 - 0{\cdot}0135] = 0{\cdot}002045.$$

Gefunden wurde 0·002043, also in sehr guter Übereinstimmung mit der Theorie. Die Tabelle 2 gibt die auf diese Weise berechneten Werte wieder. In der Spalte δ sind die Werte von $\varkappa'' - \varkappa$ (gef.), in der Spalte Δ die Werte von $\frac{100 . \delta}{\varkappa''}$ gegeben.

Die Spalte $\varkappa_1$ enthält den Wert der Leitfähigkeit des Acetats, $\varkappa_2$ den berechneten Leitfähigkeitsanteil der Säure im Gemisch, d. h. die Werte von $3{\cdot}77 . 10^{-4} n$, die in der Berechnung für 0·025 n Na-Acetat vorkommen. Es gilt daher die Beziehung $\varkappa' = \varkappa_1 + \varkappa_2$.

Tabelle 2.

0·025-Na-Acetat + n-Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa'$	$\varkappa''$	$\varkappa$ (gef.)	δ	Δ
1	5·016	0·002010	0·001892	0·003902	—	0·001874	—	—
2	2·508	0·002010	0·000950	0·002960	0·002330	0·002136	+ 0·000194	+ 9·09
3	1·254	0·002010	0·000473	0·002483	0·002218	0·002149	+ 0·000069	+ 3·21
4	0·627	0·002010	0·000236	0·002247	0·002127	0·002113	+ 0·000014	+ 0·66
5	0·313	0·002010	0·000118	0·002128	0·002072	0·002066	+ 0·000006	+ 0·29
6	0·157	0·002010	0·000059	0·002069	0·002045	0·002043	+ 0·000002	+ 0·09
7	0·078	0·002010	0·000029	0·002039	0·002026	0·002032	— 0·000006	— 0·29
8	0·039	0·002010	0·000015	0·002025	0·002018	0·002027	— 0·000009	— 0·49
9	0·019	0·002010	0·000007	0·002017	0·002015	0·002016	— 0·000001	— 0·05

Aus der Tabelle geht hervor, dass die gefundenen und die berechneten Werte bis zu einer Säurekonzentration von etwa 1-norm. gut miteinander übereinstimmen. Bei höhern Konzentrationen ist keine Übereinstimmung mehr vorhanden, und die Berechnung versagt vollständig, was auch schliesslich zu erwarten ist, denn das Verdünnungsgesetz verliert hier für die Essigsäure auch seine Gültigkeit.

Es schien aber nicht unwahrscheinlich, dass man bessere Resultate erhalten dürfte, wenn man die eigne Leitfähigkeit der Säure für den Einfluss der Reibung auf die Ionenbeweglichkeiten korrigiert.

Eine solche Korrektion hat wohl zuerst Ostwald[1]) angebracht, indem er, speziell für Buttersäure, die gefundene Leitfähigkeit mit dem Wert der innern Reibung der Lösung [Wasser = 1] multiplizierte. Eine etwas andere Korrektion brachte Arrhenius[2]) an. Beide Vorschläge haben jedoch kaum das gewünschte Ziel erreicht.

Gestützt auf die Resultate der Wolfschen Versuche hat Abegg[3]) die Leitfähigkeit der Essigsäure mittels des D-Wertes korrigiert, ein Verfahren, welches auch ganz plausibel erscheint; denn wenn man die Ionenbeweglichkeiten eines beliebigen in dem Essigsäure-Wassergemisch gelösten Elektrolyten korrigieren kann durch die Anwendung einer Konstante, die nur von dem Medium abhängt, so liegt es nahe, die Beweglichkeit der Ionen, resp. die Leitfähigkeit der Essigsäure selbst mit dem selben Faktor zu korrigieren. Man findet auch in der Tat, dass die Dissociationskonstante dann weiter reicht als vorher, worauf unten zurückgekommen werden soll.

Die Anwendung geschieht dann wie folgt:

$$\varkappa\,(\text{Säure}) = 0{\cdot}001614\,^{4)};\quad \varkappa_{\text{korr.}} = 0{\cdot}001614\,[1 + 0{\cdot}085.1{\cdot}254]$$
$$= 0{\cdot}001786.$$

Hieraus: $\alpha = 4{\cdot}50.10^{-3}$ und: $K = 1{\cdot}62.10^{-5}$.

Berechnen wir mit diesem neuen $\varkappa$-Wert, analog wie oben, $\varkappa_2$, so erhalten wir 0·000414, während vorher der Wert 0·000473 resultierte. Es sind dann: $\varkappa' = 0{\cdot}002010 + 0{\cdot}000414 = 0.002424$
und $\varkappa'' = 0{\cdot}002165$, $\varkappa_{\text{gef.}} = 0{\cdot}002149$.
Die Übereinstimmung ist also bedeutend besser.

In genau derselben Weise sind noch die Versuche 2 und 1 berechnet worden. Das Resultat enthält die Tabelle 3.

Tabelle 3.

0·025 - *Na* - Acetat + *n* - Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa'$	$\varkappa''$	$\varkappa$ (gef.)	δ	Δ
1	5·016	0·002010	0·000702	0·002712	0·001562	0·001874	— 0·000312	— 19·95
2	2·508	0·002010	0·000664	0·002674	0·002014	0·002136	— 0·000122	— 4·56
3	1·254	0·002010	0·000414	0·002424	0·002165	0·002149	+ 0·000016	+ 0·74

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 282 (1888).

[2]) Diese Zeitschr. **9**, 487—511 (1892).

[3]) Siehe Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 118 (1902).

[4]) Siehe Tabelle 1. Der Wert gilt für $n = 1{\cdot}254$, siehe Tabelle 1, S. 262.

Aus dieser Tabelle geht hervor, dass die jetzt berechneten Werte zu klein sind, d. h. dass die Korrektion zu gross war, oder mit andern Worten, dass der *D*-Wert mit steigender Konzentration abzunehmen scheint. Dass dies wirklich der Fall ist, hat auch Wolf aus seinen *NaBr*-Essigsäuregemischmessungen gefunden. Er fand nämlich für:

$n = 1{\cdot}88 \qquad D = 8{\cdot}4$
$n = 0{\cdot}94 \qquad D = 8{\cdot}53$
$n = 0{\cdot}47 \qquad D = 8{\cdot}56$
$n = 0{\cdot}235 \qquad D = 8{\cdot}63.$

Da Wolfs Messungen sich nur bis zu $n = 1{\cdot}88$ erstreckten, schien es wünschenswert, eine genaue Versuchsreihe mit *NaBr* als gutem Elektrolyten anzustellen, und daraus die *D*-Werte für die höhern Essigsäurekonzentrationen zu ermitteln. Die ersten Versuche lieferten schwankende Zahlen, doch war deutlich zu ersehen, dass für $n = 5$ *D* etwa 7 bis 7·5 betrug. Die Versuche wurden sorgfältig wiederholt, und die Resultate sind in der Tabelle 4 zusammengestellt.

Es musste eine neue Säure dargestellt werden, und man sieht, dass bei dieser die Leitfähigkeiten ca. 0·5 % kleiner sind als bei der erst benutzten. Das lässt sich leicht erklären, da diese zweite Säure ganz neu von Kahlbaum geliefert wurde, während die erste schon längere Zeit im organischen Saal des hiesigen Instituts gestanden hatte. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass die ersten Versuche hierdurch viel gelitten haben, und sie sind deshalb nicht wiederholt worden.

Tabelle 4.

0·025 *NaBr* + *n*-Essigsäure.

Versuch	*n*	κ (Säure)	κ (*NaBr*)	Summe	κ (Gemisch)	Diff.	*D*
11	5·111	0·001621	0·002833	0·004454	0·003382	0·001072	7·4
12	2·555	0·001858	0·002833	0·004688	0·004080	0·000608	8·42
13	1·277	0·001610	0·002833	0·004443	0·004107	0·000336	9·3
14	0·639	0·001252	0·002833	0·004095	0·003921	0·000164	9·05
15	0·319	0·000923	0·002833	0·003756	0·003668	0·000088	9·75
16	0·159	0·000663	0·002833	0·003496	0·003453	0·000043	9·55

Aus der Tabelle ist die Abnahme der *D*-Werte mit zunehmender Säurekonzentration leicht zu ersehen. Der Mittelwert aus den Versuchen 14, 15 und 16 ist 9·45. Da ein kleiner Fehler bei der Bestimmung der einzelnen Leitfähigkeiten in diesem Gebiet einen grossen Einfluss auf den *D*-Wert ausübt, so ist es wohl gestattet anzunehmen, dass für diese Versuche *D* konstant und gleich 9·45 ist.

Die Resultate dieser Messungen sind in der Figur 2 aufgezeichnet. Beim Vergleich der vorliegenden Zahlen mit denen von Wolf sieht

man, dass mein D-Wert (9·45) beträchtlich (10%) grösser als der von Wolf gefundene (8·5) ist. Wolf betont jedoch ausdrücklich, dass seine n-Werte (daher auch die D-Werte) nicht exakt sind; deshalb dürften meine Versuche als besser gelten. Dagegen hat Wolf die Konzentration seines $NaBr$ sehr genau bestimmt, was ich nicht getan habe, da man sie nicht zu kennen braucht, sondern nur die Leitfähigkeit der Lösung.

Die Essigsäurekonzentrationen sind an der stärksten Säure genau mit Barytlösung und Phenolphtaleïn ermittelt worden, während die andern durch Verdünnung in den vorher kalibrierten Messgeräten dargestellt wurden.

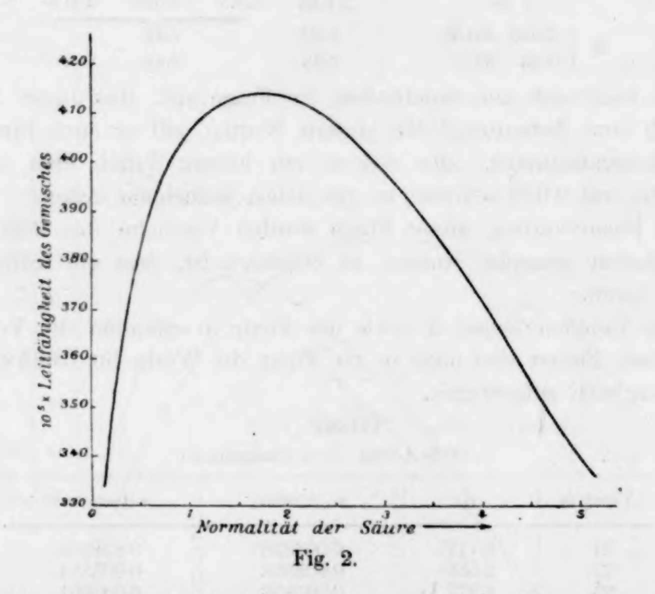


Fig. 2.

Mit dem neuen D-Wert ist nun der Versuch 1 nochmals berechnet worden. Das Resultat war $x'' = 0{\cdot}001665$, was dem gefundenen Wert 0·001874 näher kommt, aber immer noch sehr davon abweicht, was natürlich jetzt durch die Ungültigkeit des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes für diese Konzentrationen zu erklären ist.

Um über die Konstanz der D-Werte auch für andere starke Elektrolyte überzeugt zu sein, wurde in genau derselben Weise wie vorher eine weitere Versuchsreihe mit 0·05 n-KCl angestellt. Diese Versuche bestätigen die frühern D-Werte in befriedigender Weise und beweisen die grössere Zuverlässigkeit der vorliegenden Bestimmungen gegenüber denen von Wolf. Sie sind in der Tabelle 5 niedergelegt.

Tabelle 5.

0·05 KCl + n-Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa$ (Säure)	$\varkappa$ (KCl)	Summe	$\varkappa$ (Gemisch)	D
17	2·555	0·001855	0·006655	0·008510	0·007057	8·56
18	1·277	0·001610	0·006655	0·008265	0.007446	9·53
19	0·639	0·001252	0·006655	0·007907	0·007509	9·37
20	0·319	0·000923	0·006655	0·007578	0·007378	9·42

Stellen wir diese Resultate mit denen aus Tabelle 4 zusammen, so erhalten wir Tabelle 6, woraus die allgemeine Übereinstimmung ersichtlich ist.

Tabelle 6.

	n =	2·555	1·277	0·639	0·319
D	0·025 $NaBr$	8·42	9·41		
	0·05 KCl	8·56	9·44		

Es stellt sich nun unmittelbar die Frage auf: Hat dieser D-Wert wirklich eine Bedeutung? Mit andern Worten, gilt er auch für andere Acetatkonzentrationen, oder war es ein blosser Zufall, dass sich die Versuche mit 0·025 n-Acetat so gut haben berechnen lassen?

In Beantwortung dieser Frage wurden Versuche mit 0·05 n- und 0·01 n-Acetat gemacht, woraus zu erkennen ist, dass die Antwort bejahend lautet.

Die Tabellen 7 und 8 sowie die Figur 3 enthalten die Versuchsergebnisse. Ferner sind noch in der Figur die Werte für 0·025 n-Acetat zum Vergleich aufgetragen.

Tabelle 7.

0·05-Acetat + n-Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa$ (Acetat)	$\varkappa$ (Gemisch)
21	5·111	0·003838	0·002809
22	2·555	0·003838	0·003354
23	1·277	0·003838	0·003601
24	0·639	0·003838	0·003728
25	0·319	0·003838	0·003796
26	0·159	0·003838	0·003810

Tabelle 8.

0·01 - Acetat + n - Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa$ (Acetat)	$\varkappa$ (Gemisch)
27	5·111	0·000832	0·001478
28	2·555	0·000832	0·001614
29	1·277	0·000832	0·001424
30	0·639	0·000832	0·001201
31	0·319	0·000832	0·001047
32	0·159	0·000832	0·000944

Interessant ist in den drei untersuchten Fällen die Verschiebung des Leitfähigkeitsmaximums, welches bei 0·05-Acetat nicht mehr auftritt. Hieraus muss man folgern, dass in diesem Fall die Dissociation der Essigsäure, infolge des Vorhandenseins einer grössern Anzahl Acet-Ionen, die aus der Spaltung des Acetats entstanden sind, so weit zurückgedrängt wird, dass die Säure an der Elektrizitätsleitung kaum mehr teilnimmt und nur noch verzögernd auf die Beweglichkeiten der $Na^{\cdot}$- und CH_3COO'-Ionen wirkt. Diese Vermutung wird auch durch die theoretischen Berechnungen bestätigt. Um diese ausführen zu können, muss man natürlich den Dissociationsgrad des Acetats kennen, der aber leider ganz unsicher ist.

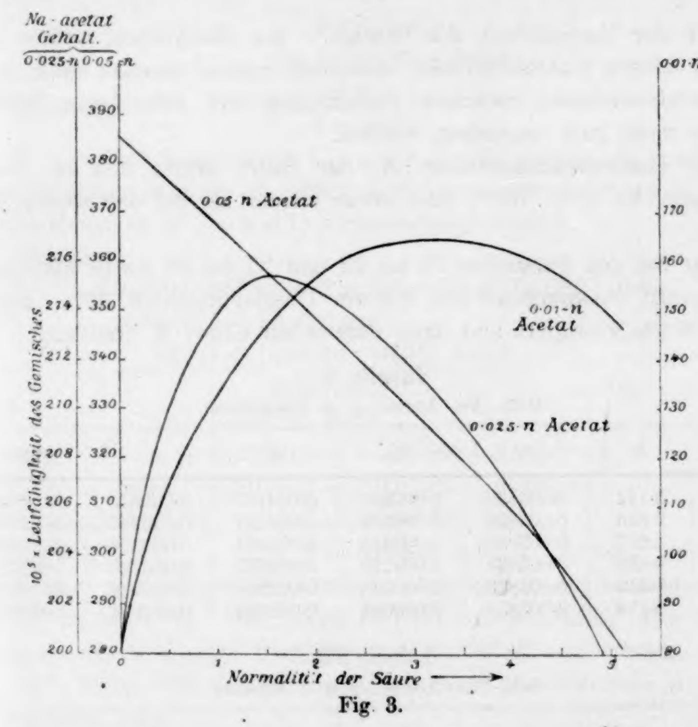


Fig. 3.

Für $n = 0·05$ ist nach Kohlrausch und Holborn[1] $\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \alpha = 82·2\,\%$, welcher Wert aber nach Jahn mehr als $10\,\%$ zu hoch ist. Wir wollen daher $\alpha = 72\,\%$ setzen.

Für $n = 0·01$ ist nach Kohlrausch und Holborn[1] $\frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \alpha = 91·2\,\%$,

[1]) Loc. cit.

während Bredigs[1]) und Ostwalds[2]) Messungen den Wert 93% liefern. Dieser ist wohl auch zu hoch, und es soll daher für die Berechnungen $\alpha = 90\%$ angenommen werden.

Mit diesen Werten sind nun die Versuche 21 bis 32 berechnet worden, unter Benutzung folgender D-Werte:

Für	24—25 und 30—32	$D = 9{\cdot}45$
	23 und 29	$D = 9{\cdot}3$
	22 und 28	$D = 8{\cdot}42$
	21 und 27	$D = 7{\cdot}4$.

Die Tabellen 9 und 10 enthalten die gewonnenen Zahlen. Die Bezeichnungen $\varkappa_1$, $\varkappa_2$, $\varkappa'$ und $\varkappa''$ haben dieselbe Bedeutung, wie die der Tabelle 2.

Bei der Unsicherheit des Betrags α des *Na*-Acetats, welche sich bei den höhern Konzentrationen bedeutend geltend machen kann, muss die Übereinstimmung zwischen berechneten und gefundenen Werten als eine recht gute angesehen werden.

Die Dissociationskonstante (K) der Säure ergibt sich aus diesen Messungen zu $1{\cdot}75 \,.\, 10^{-5}$, also etwas kleiner als bei den ersten Versuchen.

Nur bei den Versuchen 21 bis 23 und 27 bis 28 wurde die Säureleitfähigkeit, entsprechend den frühern Überlegungen (S. 267), mittels des D-Werts korrigiert und dann daraus ein neues K ermittelt.

Tabelle 9.

0·05-*Na*-Acetat + *n*-Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa'$	$\varkappa''$	$\varkappa$ gef.
21	5·111	0·003838	0·000349	0·004187	0·002670	0·002809
22	2·555	0·003838	0·000289	0·004127	0·003247	0·003354
23	1·277	0·003838	0·000246	0·004084	0·003598	0·003601
24	0·639	0·003838	0·000123	0·003961	0·003723	0·003728
25	0·319	0·003838	0·000062	0·003900	0·003782	0·003796
26	0·159	0·003838	0.000031	0·003869	0·003801	0·003801

Tabelle 10.

0·01-*Na*-Acetat + *n*-Essigsäure.

Versuch	n	$\varkappa_1$	$\varkappa_2$	$\varkappa'$	$\varkappa''$	$\varkappa$ gef.
27	5·111	0·000832	0·001422	0·002254	0·001400	0·001478
28	2·555	0·000832	0·001418	0·002250	0·001576	0·001614
29	1·277	0·000832	0·000803	0·001635	0·001441	0·001424
30	0·639	0·000832	0·000483	0·001315	0·001236	0·001201
31	0·319	0·000832	0·000241	0·001703	0·001041	0·001047
32	0·159	0·000832	0·000120	0·000952	0·000838	0·000944

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

c. Weitere Überlegungen.

Bei Einführung der kleinern Korrektion ($D = 7{\cdot}4$) für die Dissociationskonstante hat es sich gezeigt, dass die so berechnete Leitfähigkeit des Gemisches immer noch überkorrigiert — also D zu gross war. Es könnte daher ganz interessant sein, den hierzu gehörigen D-Wert zu ermitteln unter der Annahme, dass die ganze Berechnungsweise gerechtfertigt ist. Die Überlegung gestaltet sich kurz wie folgt:

$$\varkappa\,(\text{Säure}) = 0{\cdot}001640\ (n = 5{\cdot}016).$$

Setzen wir: $D/_{100} = x$,

so ist: $\text{korr. } \varkappa\,(\text{Säure}) = 0{\cdot}001640\,[1 + 5{\cdot}016\,x]$.

Hieraus:

$$\alpha = \frac{0{\cdot}001640}{0{\cdot}397\,.\,5{\cdot}016} + \frac{0{\cdot}001640\,x}{0{\cdot}397} = 0{\cdot}000825 + 0{\cdot}00413\,x.$$

Nun ist: $K = \frac{\alpha^2 n}{1 - \alpha}$.

Der Einfachheit wegen kann $1 - \alpha = 1$ gesetzt werden, da α sehr klein ist, und ferner können in erster Annäherung die Potenzen x^2 und x^3 im Vergleich zu x (da $x < 1$) vernachlässigt werden.

Es folgt:

$$K = [(0{\cdot}000825)^2 + 2\,x\,(0{\cdot}000825\,.\,0{\cdot}00412)]\,5{\cdot}016 = 3{\cdot}40\,(1 + 10\,x)\,.\,10^{-6},$$

und:

$$\varkappa_2 = \frac{3{\cdot}40\,(1 + 10\,x)\,.\,10^{-6}\,.\,0{\cdot}397\,.\,5{\cdot}016}{0{\cdot}025\,.\,0{\cdot}78} = 3{\cdot}47\,(1 + 10\,x)\,.\,10^{-4}.$$

Hieraus: $\varkappa' = \varkappa_2 + 0{\cdot}002010 = 0{\cdot}002360 + 3{\cdot}5\,.\,10^{-3}\,x$,

und: $\varkappa'' = \varkappa'\,(1 - 5{\cdot}016\,x) = 0{\cdot}002360 - 0{\cdot}008300\,x$.

Gefunden wurde: $\varkappa'' = 0{\cdot}001874$,

woraus folgt: $x = 0{\cdot}0589$ oder $D = 5{\cdot}89$.

Führt man diesen Wert ein, so ergibt sich der berechnete Wert von $\varkappa''$ zu 0·001827. Um diesen D-Wert hervorzurufen, hätte die Leitfähigkeit des Gemisches 0·003632 statt 0·003382 sein müssen, d. h. um ca. 7·4 % höher, was ja aber unmöglich den Versuchsfehlern zugeschrieben werden kann.

Hieraus ist zu schliessen, dass dem D-Wert nur insofern eine Bedeutung beizulegen ist, als er ein Mass für den verzögernden Einfluss der Essigsäure, als Lösungsmittel betrachtet, ist, und nicht zur Korrektion des Ostwaldschen Verdünnungsgesetzes bis zu beliebig hohen Konzentrationen dienen kann.

In dem Vorhergegangenen ist stillschweigend angenommen worden, dass der Dissociationsgrad der Salze durch die Anwesenheit der Essig-

säure nicht geändert wird. Diese Annahme ist aber nur angenähert richtig, da die Dissociation in dem neuen Lösungsmittel sicher eine andere ist als in Wasser, wegen der viel geringern Dielektrizitätskonstante der Essigsäure (10) im Vergleich zu der des Wassers (80). Hoffmeister[1]) hat nun gefunden, dass in einem Gemisch von 1 *n*-Essigsäure und 1 *n*-*Na*-Acetat der Dissociationsgrad[2]) des Acetats kaum geändert wird, und dass die Dissociation der Säure fast bis auf 0 gebracht wird, denn es konnte keine merkbare Wasserstoffionenkonzentration nachgewiesen werden.

Bei sehr stark dissociierten Salzen scheint es deshalb berechtigt anzunehmen, dass jedenfalls bis zu einer ziemlich hohen Säurekonzentration (etwa $2n$) die Säure keinen Einfluss auf den Dissociationsgrad des Salzes ausübt. Für die höhern Konzentrationen muss man aber wohl einen solchen Einfluss annehmen, da die berechneten Werte mit den gefundenen nicht übereinstimmen, und zwar ist die Differenz gerade in der Richtung, wie man es dann erwarten würde. Unter der Annahme, dass $D = 7{\cdot}4$, für Essigsäure $n = 5{\cdot}111$, lässt sich der Dissociationsgrad des Acetats bei einer Konzentration von $0{\cdot}05\,n$ zu $39{\cdot}6\,\%$ berechnen[3]), also etwa die Hälfte des oben angenommenen Werts. Indessen scheint es ganz unmöglich, dass α so weit heruntersinken kann, und der Mangel an Übereinstimmung ist wohl wesentlich auf das Versagen des Verdünnungsgesetzes bei hohen Konzentrationen zurückzuführen. Es ist schon oben auf die Anwendung des *D*-Werts zur Korrektion der eignen Leitfähigkeit der Säure aufmerksam gemacht worden.

Tabelle 11.

Dissociationsgrade und -konstante der Essigsäure.

n	$\varkappa$	D	$\varkappa$ (korr.)	$10^4.\lambda$	$10^4.\lambda$ (korr.)	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty} = \alpha$	$\frac{\lambda}{\lambda_\infty}$ (korr.) $= \alpha$ (korr.)	$10^5.K$	$10^5.K$ (korr.)
5·111	0·001621	7·4	0·002212	3·17	4·32	0·0799 %	0·109 %	0·326	0·61
2·555	0·001855	8·4	0·002257	7·25	8·82	0·183	0·222	0·861	1·26
1·277	0·001610	9·3	0·001799	12·60	14·05	0·318	0·354	1·29	1·56
0·639	0·001252	9·45	0·001327	19·62	20·72	0·495	0·522	1·57	1·75
0·319	0·000923	9·45	0·000948	28·90	29·70	0·727	0·749	1·70	1·80
0·159	0·000663	9·45	0·000674	41·70	42·20	1·05	1·01	1·77	1·80

In der Tabelle 11 sind die Werte von α und K für Essigsäure von verschiedenen Konzentrationen zusammengestellt. Sie sind aus den $\varkappa$-Werten berechnet unter Benutzung von:

[1]) Loc. cit. [2]) Aus $\frac{\Lambda}{\Lambda_0}$ berechnet.

[3]) Es wird hierbei angenommen, dass die Gültigkeit des Verdünnungsgesetzes für Essigsäure bis zu dieser Grenze reicht.

$$\text{dem Verhältnis } \frac{\Lambda}{\Lambda_0} = \alpha \tag{1}$$

$$\text{und dem Verhältnis } \frac{\Lambda_{\text{korr.}}}{\Lambda_0} = \alpha_{\text{korr.}} \tag{2}$$

Bei (2) sind die Leitfähigkeiten ($\varkappa$) mit dem D-Wert, der auch jedesmal angegeben ist, korrigiert worden. K ist aus der Ostwaldschen Formel berechnet.

Wie man sieht, reichen jetzt die Dissociationsisothermen unter Einführung der D-Werte erheblich weiter hinaus, wodurch ein neuer Beweis für die Anschauung geliefert wird, dass der D-Wert prinzipiell nur als Korrektionsfaktor für den verzögernden Einfluss der Essigsäure auf die Beweglichkeiten der in der Lösung vorhandenen Ionen aufzufassen ist.

Bei ca. 0·6 n hört auch mit der D-Korrektion die Konstanz von K auf, offenbar weil hier für die Dissociation der Essigsäure die dissociierende Kraft des Mediums sich ändert. Dass die Essigsäuredissociation gegenüber Änderungen des Mediums empfindlicher ist als die Salze, bei denen noch etwa 2 n-Essigsäure wie Wasser wirkt, ist ein Beleg für den Satz von Arrhenius, dass schwache Elektrolyte von einer Änderung des Lösungsmediums mehr betroffen werden als starke.

Da nun zwischen den Ionenbeweglichkeiten und der innern Reibung ein enger Zusammenhang zu bestehen scheint, so könnte man vermuten, dass vielleicht auch zwischen der innern Reibung und den D-Werten eine Beziehung aufzufinden wäre.

Wolf hat schon in seiner öfters citierten Abhandlung auf eine solche Beziehung hingewiesen, und ich habe versucht, diese Überlegungen auch auf die höhern Konzentrationen anzuwenden, aber ohne Erfolg. Indessen haben sich andere interessante Beziehungen aufstellen lassen, und der nun folgende zweite Teil dieser Abhandlung soll sich mit diesem Thema beschäftigen.

Zweiter Teil. Innere Reibungen.

1. Geschichtliches.

Unter den ältesten Forschern, die sich mit dem Problem über den Zusammenhang zwischen Leitfähigkeit und innerer Reibung beschäftigt haben, sind zu nennen G. Wiedemann[1]), Grotrian[2]), Stephan[3]), Grossmann[4]) und Bender[5]). Einige von ihnen glaubten, numerische Beziehun-

[1]) Pogg. Ann. **99**, 221 (1856).
[2]) Wied Ann. **8**, 529—554 (1879).
[3]) Wied. Ann. **17**, 673—701 (1882).
[4]) Wied. Ann. **18**, 119—135 (1882).
[5]) Wied. Ann. **31**, 872—888 (1887).

gen herauszufinden, andere dagegen nur einen allgemeinen Parallelismus; indessen haben sich die aufgestellten Formeln doch als nicht allgemeiner brauchbar erwiesen.

Arrhenius[1]), der unsere Kenntnisse durch die Aufstellung der Formel $\eta = A^x$, wo η die innere Reibung einer Lösung von der Konzentration x ist, und A eine Konstante, und durch das Herbeischaffen von experimentellem Material zur Prüfung dieser Formel einen beträchtlichen Schritt weitergebracht hat, konnte auch nicht mehr als annähernde Übereinstimmung zwischen der Reibung und der Leitfähigkeit finden, und ebenso ging es Reyher[2]), Lauenstein[3]) und Holland[4]). Zu erwähnen ist aber, dass vor kurzem Massoulier[5]) aus Messungen an Lösungen von $CuSO_4$ in Glycerin-Wassergemischen gefunden hat, dass die Leitfähigkeit und Fluidität bei bestimmten Temperaturen genau parallel verlaufen.

Erst nachdem Wagner[6]) gezeigt hatte, dass die Reibung einer Lösung eine ziemlich additive Eigenschaft ist, und erst nachdem man über den Zustand eines Körpers in Lösung genauer orientiert war, konnte etwas bestimmteres über die innere Reibung einer Salzlösung ermittelt werden.

Da aber nur in sehr verdünnten Lösungen die Dissociation vollständig ist, und da deswegen in konzentrierteren Lösungen noch beträchtliche Mengen ungespaltener Salzmoleküle vorhanden sind, die sich ja auch an der Reibung beteiligen, so muss doch die von Wagner aufgefundene additive Eigenschaft, besonders bei den weniger starken Elektrolyten, z. T. illusorisch sein, denn er arbeitete mit 1-, $^1/_2$- und $^1/_4$-norm. Lösungen, wo die Dissociation manchmal nur sehr unvollständig ist.

Etwas besser scheint der Versuch Eulers[7]) zu sein. Dieser benutzte die Arrheniussche Formel für eine Mischung $\eta = A^x B^y C^z \ldots$ und setzte für x, y und z die Konzentrationen des ungespaltenen Salzes und der Ionen. Nun ist aber $y = z$, und da in vielen Fällen z. B. KCl, Kation und Anion nahezu gleiche Ionenreibung haben, vereinfacht sich dann die Formel zu $\eta = A^x B^{2y}$. Auf diese Weise versuchte Euler die Reibung der Ionen zu berechnen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 285—298 (1887).
[2]) Diese Zeitschr. **2**, 744—757 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. **9**, 417—434 (1892).
[4]) Wied. Ann. **50**, 261—292 (1893).
[5]) Compt. rend. **130**, 773—775 (1900).
[6]) Diese Zeitschr. **5**, 31—52 (1889).
[7]) Diese Zeitschr. **25**, 536—542 (1898).

Man muss gestehen, dass wegen der komplizierten Natur des Reibungsmechanismus bis jetzt eigentlich wenig erreicht worden ist.

Euler konnte nachweisen, dass zwischen Ionenreibung und Ionenbeweglichkeit ein inniger Zusammenhang besteht, was auch schliesslich zu erwarten ist.

Arrhenius[1]) zeigte, dass durch Zufügung schon einer verhältnismässig kleinen Menge eines Nichtleiters oder eines schlechten Leiters (z. B. Essigsäure) die Reibung des Wassers oder vielmehr der Lösung beträchtlich zunimmt. Dabei ist es gleichgültig, ob der Nichtleiter selbst eine geringere oder grössere Reibung besitzt als das Wasser.

In den meisten Fällen, wo der Nichtleiter eine mit dem Wasser in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit ist, geht die Reibungskurve durch ein Maximum.

Graham[2]) hat dies an Essigsäure-Wassergemischen konstatiert und Traube an den Fettsäuren und Alkoholen.

Traube[3]) fand noch, dass sich das Maximum mit der Temperatur verschiebt, und dass es auch mit steigender Temperatur immer flacher wird.

Wichtig ist schliesslich die Bemerkung von Arrhenius, dass scheinbar nur in den Fällen, wo der eine Bestandteil Wasser ist, diese Gesetzmässigkeiten auftreten. So wird z. B. die Reibung von Äthylalkohol durch Zusatz von Methylalkohol oder Äther nicht vergrössert, sondern verringert. Aus dem nun folgenden wird die Möglichkeit, eine Erklärung für diese Eigentümlichkeiten zu geben, hervorgehen.

2. Experimentelles.

Was nun den Zusammenhang zwischen dem im ersten Teil untersuchten D-Wert und der innern Reibung betrifft, so fand Wolf folgendes.

Vergleicht man die Zahlen der Tabelle

n	η	$d = Dn/_{100}$
0·0292	1·004	0·2
0·234	1·029	1·9
0·467	1·0565	4·0
0·935	1·107	7·3

so erkennt man, dass die Leitfähigkeitsabnahme $^2/_3$ der Reibungszunahme (in Prozenten) beträgt. Ferner erklärt Wolf die Abnahme des D-Wertes mit steigender Konzentration dadurch, dass die Reibung nicht der Kon-

[1]) Loc. cit.

[2]) Lieb. Ann. **123**, 90—112 (1862).

[3]) Ber. d. d. chem. Ges. **19**, 871—892 (1886).

zentration der Säure proportional ist, sondern zuerst schneller und dann langsamer zunimmt. Ich habe versucht, diese Beziehung auf noch höhere Konzentrationen anzuwenden, aber, wie schon bemerkt, war dieser Versuch erfolglos.

Die zur Verfügung stehenden Messungen waren die von Reyher, die aber nur bis zu einer Konzentration von 1-norm. reichten, und die alten Versuche von Graham, die sich über das ganze Konzentrationsgebiet von 100% Wasser bis 100% Säure erstreckten. Erst nach Beendigung meiner Arbeit kam ich auf die Abhandlung von Traube. Seine Messungen fangen jedoch erst bei 10% Säure (ca. 1·6-norm.) an und waren bei den Temperaturen von 20, 30, 40, 50 und 60° angestellt.

Meine Versuche erstrecken sich über ein Intervall 0—10-norm., und da das Maximum bei etwa 13—14-norm. auftritt, so sind sie auf der Wasserseite des Maximums geblieben.

Die Ausführung der Messungen geschah nach der bekannten Methode von Poiseuille-Ostwald.

Alle Messungen gelten für eine Temperatur von 25°, und es wurde für ihre Konstanz sorgfältig gesorgt, da der Temperaturkoeffizient der Reibung ein grosser ist, im Durchschnitt etwa 2% pro 1°.

Zufällig war die Ausflusszeit für Wasser genau 500 Sek. bei dem einen Apparat; bei dem andern 506.

Spezifische Gewichte wurden mittels eines Sprengel-Ostwald-Pyknometers bestimmt und sind alle auf Wasser = 1·000 bei 25° bezogen.

Die Zeiten sind nur bis auf Sekunden beobachtet worden, obgleich das Chronometer noch die Ablesung von $^1/_5$ Sek. gestattete, denn es hat sich gezeigt, dass bei solchen langen Zeiten (>8 Min.) die Fünftelsekunden völlig illusorisch sind. Ebenso scheinen bei Reyhers Messungen die Hundertstelsekunden ziemlich bedeutungslos zu sein. Die Resultate der Messungen an Essigsäure-Wassergemischen sind in der Tabelle 12 enthalten und in der Figur 4 aufgetragen.

Tabelle 12.

Essigsäure.

n	Spez. Gew.	Zeit	η	η (ber.)	η' (ber.)
10·222	1·0636	1084	2·0384	2·205	2·0384
5·111	1·0386	784	1·5097	1·484	1·5192
2·555	1·0204	637	1·2485	1·218	1·2596
1·277	1·0103	565	1·1118	1·110	1·1298
0·639	1·0051	531	1·0566	1·051	1·0649
0·319	1·0026	514	1·0253	1·025	1·0324
0·000	1·0000	500	1·0000	—	—

Vergleicht man diese Werte mit denen von Reyher, so sieht man, dass letztere etwas grösser sind. Die Erklärung hierfür kann in zwei verschiedenen Richtungen gesucht werden. Entweder war Reyhers Kapillarrohr nicht völlig rein, oder aber war die Temperatur bei meinen Versuchen etwas höher als bei Reyhers. Letztere Auffassung scheint die richtigere zu sein (s. w. u.) Aus der Kurve ist ersichtlich, dass nach 1-norm., die Reibung sich mit der Konzentration fast linear ändert.

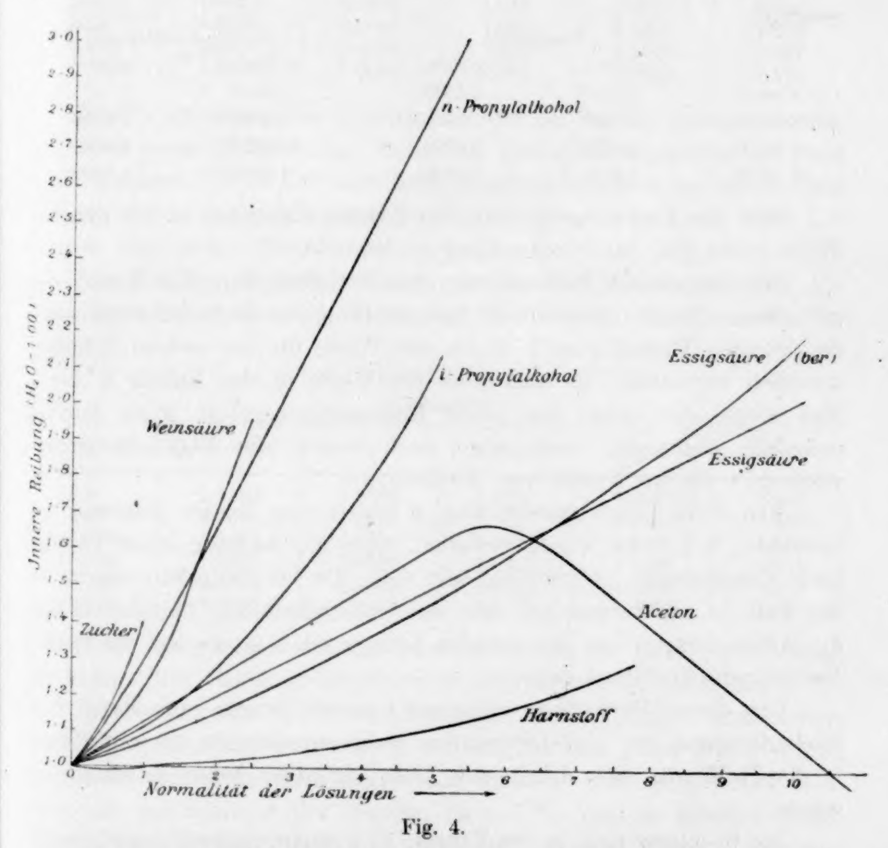


Fig. 4.

Die Arrheniussche Formel versagt vollständig. In der Spalte η (ber.) sind die nach der Formel $\eta = A^n$ berechneten Werte angegeben. Zur Ermittlung von A wurde der Versuch mit 0·319-norm. Säure benutzt.

Es ist also $1{\cdot}0283 = A^{0{\cdot}319}$, oder $\log A = 0{\cdot}03355$ und $A = 1{\cdot}080$. Diese berechneten Werte sind auch in der Figur eingetragen,

woraus ersichtlich ist, dass die Reibung zuerst schneller und dann langsamer zunimmt, als es die Formel von Arrhenius verlangt.

Arrhenius hatte auch damals die Formel aus nur zwei Bestimmungen an jeder Substanz, also für drei Werte, da für $n = 0$, $\eta = 1{\cdot}000$ ist, abgeleitet, und wenn man sie auf mehrere Bestimmungen anwendet, so ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und beobachteten Werten nie sehr gut. Z. B. Reyher gibt folgende Tabellen für Essigsäure, und Lauenstein für *Na*-Acetat [aus Reyhers Messungen.]

	Essigsäure		*Na*-Acetat	
	η (beob.)	(η (ber.)	η (beob.)	η (ber.)
$n = 1$	1·1131	1·1228	1·3915	—
$n = {}^1/_2$	1·0596	—	1·1806	1·1796
$n = {}^1/_4$	1·0304	1·0294	1·0889	1·0861
$n = {}^1/_8$	1·0171	1·0146	1·0439	1·0422

Dass die Formel auch schon für 2-norm. Lösungen in den meisten Fällen nicht gilt, hat bereits Abegg[1]) bemerkt.

Gestützt auf die Beobachtung, dass für Essigsäure die Kurve der gefundenen Werte grösstenteils fast geradlinig verläuft, habe ich nach der linearen Formel $\eta = 1 + an$ die Werte für die andern Konzentrationen berechnet. Es sind diese die Werte in der Rubrik η' (ber.). Man sieht, dass über das ganze Konzentrationsgebiet diese Formel jedenfalls ebensogut, wenn nicht noch besser, die Versuchsresultate wiedergibt als die Formel von Arrhenius.

Man würde auch geneigt sein, *a priori* eine lineare Funktion zu erwarten, d. h. man würde erwarten, dass die Reibung einer Lösung ihrer Konzentration proportional sein soll. Da bei Essigsäure das nicht der Fall ist, so schien es, dass sehr wahrscheinlich, beinahe sicher, die Abweichungen von der geraden Linie $\eta = 1 + an$ auf die Dissociation zurückzuführen seien.

Um dieser Vermutung näher zu kommen, wurde eine Reihe von Zuckerlösungen, wo eine Dissociation nicht anzunehmen ist, untersucht in der Hoffnung, dass die gerade Linie sich hier besser sehen lassen würde.

Die Resultate sind in der Tabelle 13 zusammengestellt, sowie auch die nach der exponentiellen Funktion berechneten Werte η (ber.), und die nach der linearen Formel berechneten η' (ber.)

Aus diesen Zahlen geht hervor, dass sowohl die exponentielle als die lineare Formel gänzlich versagen. Sie geben nicht einmal ange-

---

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 248—264 (1893).

nähert die gefundenen Werte wieder. In der Spalte A sind die Werte des Faktors A der Formel $\eta = A^n$ für jede Lösung berechnet, wie man sieht, ist A garnicht konstant.

Tabelle 13.

Zucker.

n	Spez. Gew.	η	η (ber.)	η' (ber.)	A
1·00	1·0650	1·4028	1·101	1·4028	1·403
0·50	1·0322	1·1622	1·049	1·2014	1·346
0·25	1·0160	1·0659	1·024	1·1007	1·292
0·125	1·0077	1·0198	1·012	1·0503	1·127
0·062	1·0036	1·0062	1·006	1·0251	1·101

Hierdurch schien die Unzulänglichkeit der beiden Formeln bewiesen, doch habe ich noch eine Reihe von Versuchen angestellt, und zwar mit Weinsäure. Es ist dies eine sehr geeignete Substanz, da sie die Herstellung einer ziemlich konzentrierten Lösung gestattet, und diese Lösungen eine grosse innere Reibung besitzen.

Die Tabelle 14 enthält die Ergebnisse der Messungen. Die Abkürzungen haben dieselbe Bedeutung wie in den vorhergehenden Tabellen.

Tabelle 14.

Weinsäure.

n	Spez. Gew.	η	η (ber.)	η' (ber.)	A
2·5	1·1640	1·9525	1·373	1·9525	1·307
1·25	1·0822	1·3149	1·171	1·4762	1·245
0·625	1·0424	1·1256	1·082	1·2381	1·208
0·312	1·0221	1·0599	1·040	1·1190	1·204
0·156	1·0110	1·0262	1·0209	1·0595	1·180
0·078	1·0055	1·0100	1·0100	1·0297	1·137

Auch hier zeigen sich die beiden Formeln als ganz unbrauchbar. Es könnte hier vielleicht der Vorwurf erhoben werden, dass, indem für die Berechnung der A^n-Werte A aus der am wenigsten konzentrierten Lösung ermittelt wurde, eben der ungünstigste Fall gewählt wurde, weil hier der prozentuale Fehler am grössten sein muss. Man sieht aber aus der Spalte A der Tabellen 13 und 14, dass es ziemlich gleich ist, wo man anfängt, denn bei derart inkonstanten Werten kann man von einer Gültigkeit der Formel $\eta = A^n$ auch nur über kleine Konzentrationsintervalle nicht reden.

Vergleich mit Gefrierpunktsmessungen.

Es wirft sich nun die Frage auf: Warum sind die Formeln unbrauchbar?

Es scheint sehr plausibel anzunehmen, dass, wenn der Molekularzustand eines gelösten Körpers bei allen Verdünnungen derselbe bleibt, die innere Reibung der Lösung sich als eine lineare Funktion der Konzentration darstellen lassen würde. Da nun eine solche lineare Funktion nicht ausreicht, so ist zu schliessen, dass die Molekülgattung eben nicht dieselbe bleibt. Für Elektrolyte können wir uns auf die Spaltung in Ionen stützen, aber bei solchen Substanzen wie Zucker muss eine andere Erklärung gesucht werden. Es drängt sich dann sofort auf, nachzusehen, wie sich die Gefrierpunktserniedrigungen bei diesen Körpern verhalten. Meines Wissens ist ein derartiger Vergleich noch nicht gemacht worden; er ist aber von grosser Wichtigkeit und kann uns vieles über den Zustand des gelösten Körpers in der Lösung lehren.

Abegg[1]) hat eine grosse Menge solcher Beobachtungen in seiner Habilitationsschrift — Studien über Gefrierpunkte konzentrierter Lösungen — gegeben, unter denen sich auch Versuche an Essigsäure, Weinsäure und Zucker befinden.

Für Essigsäure erhalten wir folgende Zahlen.

Tabelle 15.

Essigsäure (60).

n	1·022	2·116	3·126	5·244
n_1	6·48	14·256	22·368	43·08
t	1·922	4·07	6·252	10·872
M	63·0	65·4	66·9	74·1

Es bedeuten hier:

n die Anzahl g-Moleküle pro 1000 ccm Lösung, d. h. die Normalität,
n_1 die Anzahl g-Substanz pro 100 g Lösungsmittel,
t die Gefrierpunktserniedrigung,
M das aus der Formel:

$$M = E\frac{n_1}{t}$$

berechnete Molekulargewicht,
E wird immer gleich 18·7 gesetzt.

Ich habe n_1 und M jedesmal aus Abeggs Daten berechnet.

Das eigentliche Molekulargewicht der Essigsäure ist 60, woraus ersichtlich ist, dass bei den höhern Konzentrationen Polymerisation eintritt.

Diese Zahlen haben denselben Gang wie die von Arrhenius[2]) für geringere Konzentrationen bestimmten, doch sind ihre absoluten Werte sämtlich höher.

[1]) Diese Zeitschr. **15**, 209—261 (1894).
[2]) Diese Zeitschr. **2**, 491—505 (1888).

Arrhenius Angaben sind wie folgt.

Tabelle 16.

Essigsäure (60).

n	0·135	0·337	0·452	1·403
n_1	0·811	2·025	5·077	8·502
t	0·268	0·655	1·61	2·68
M	56·7	57·7	59·0	59·5

Ich habe wieder n_1 und M berechnet.

Abeggs Zahlen verdienen wohl als die neuern den Vorzug, und sie sollen für die spätern Überlegungen massgebend sein.

Für Weinsäure erhalten wir folgende kleine Tabelle.

Tabelle 17.

Weinsäure (150).

n	0·702	1·404	2·105	2·807
n_1	11·2	23·9	38·4	55·4
t	1·459	3·175	5·355	8·155
M	143·5	140·6	134	126·5

Für Zuckerlösungen haben wir Messungen von Arrhenius[1]).

Tabelle 18a.

Zucker (342).

n	0·0445	0·0947	0·165	0·316	0·494	0·809	1·010
n_1	1·53	3·25	5·7	11·6	18·9	33·6	43·9
t	0·091	0·200	0·337	0·670	1·113	2·057	2·74
M	314	304	316	323	317	306	300

Bei der Weinsäure finden wir eine Abnahme des Molekulargewichts mit steigender Konzentration, und dasselbe trifft auch nach etwa 0·3-norm. bei Zucker zu. Unterhalb dieser Grenze schwanken die Zahlen zu sehr, und dann interessieren uns ja hauptsächlich die höhern Konzentrationen. In beiden Fällen sind aber auch die M-Werte beträchtlich kleiner als die eigentlichen Molekulargewichte (150, resp. 342) der betreffenden Substanzen.

Diese Abnahme des berechneten Molekulargewichts erklärt Arrhenius[2]) durch eine Anziehung zwischen den Molekülen des Lösungsmittels und denen der gelösten Substanz. Diese Anziehung ist proportional dem Quadrat der Konzentration.

Wenn also die Abweichungen der innern Reibungswerte von einer linearen Funktion durch solche Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz zu erklären sind, so müssen wir eigentlich zur

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **10**, 51—96 (1892).

Berechnung des Wertes der Konstante a der Formel $\eta = 1 + an$, diejenige Lösung heraussuchen, in welcher die gelöste Substanz sich normal verhält, und müssen dann sehen, nach welchen Richtungen hin die Abweichungen von einer geraden Linie verlaufen.

Aus der obigen Tabelle für Zucker sehen wir, dass es am besten sein wird, die verdünnte Lösung als Ausgangspunkt zu wählen. Schliesslich ist es ja gleichgültig, wo man anfängt, nur dass, wenn man mit den konzentrierten Lösungen anfängt, die Abweichungen dann in einem andern Sinne verlaufen würden, wie man aus der Figur 4 leicht ersehen kann. Das Resultat des Vergleichs giebt die nächste Tabelle (18) wieder.

Tabelle 18b.

Zucker.

	$n = 1$	0·5	0·25	0·125	0·062
η (gef.)	1·4028	1·1622	1·0659	1·0198	1·0062
η (ber.)	1·0992	1·0496	1·0248	1·0124	1·0062
$\delta = \eta$ (gef.) — η (ber.)	0·3036	0·1126	0·0411	0·0074	0·0000
$\Delta = \frac{100}{\eta\ (\text{ber.})}$	21·6	9·68	3·86	0·73	—

Wenn wir jetzt diese Δ-Werte mit denen vergleichen, welche man erhalten würde, unter der Annahme, dass Δ proportional n^2 sei, so erhalten wir die Reihe:

Gefunden	21·6	9·68	3·86	0·73
Berechnet	46·72	11·68	2·92	(0·73)

Jeder der berechneten Werte wird aus dem nächst niedrigen durch Multiplikation mit 4 erhalten, da die Konzentration jedesmal um das Zweifache steigt.

Ausser bei der höchsten Konzentration ist die Übereinstimmung eine recht befriedigende. Mehr als Annäherungen kann man überhaupt nicht verlangen, doch geht klar hervor, dass die prozentischen Unterschiede zwischen dem gefundenen Werte und dem aus der linearen Formel berechneten ziemlich proportional dem Quadrat der Konzentration des gelösten Stoffes sind. Hiernach scheint die gemachte Annahme einigermassen berechtigt zu sein.

Es fragt sich nun, wie die andern Körper — Essigsäure und Weinsäure — sich verhalten. Hier ist einige Vorsicht nötig, denn es kommt jetzt noch der Dissociationsgrad in Betracht.

Bis zu einer Verdünnung von etwa $v = 20$ Liter dissociiert die Weinsäure einbasisch. Die Dissociationskonstante hat den Wert 0·00097, und die hieraus berechneten Werte des Dissociationsgrades α betragen für

n =	2·5	1·25	0·625	0·312	0·156	0·078
α =	1·97%	2·7%	3·87%	5·4%	7·5%	12%

Es ist hieraus ersichtlich, dass selbst bei 1-norm. Lösung α schon ca. 3% beträgt. Nehmen wir daher nur die vier konzentriertesten Lösungen, so erhalten wir in genau derselben Weise wie für Zucker die folgende Tabelle.

Tabelle 19.

Weinsäure.

n =	2·5	1·25	0·625	0·312
η (gef.)	1·9525	1·3149	1·1256	1·0599
η (ber.)	1·4792	1·2396	1·1198	1·0599
δ	0·4733	0·0753	0·0058	—
Δ	31·9%	6·07%	0·52%	—
Δ (ber.)	(31·9%)	7·97%	1·99%	—

Ich habe hier Δ (ber.) aus der konzentriertesten Lösung ermittelt. Man sieht, dass trotz der Dissociation die Übereinstimmung nicht zu verkennen ist.

Aus Tabelle 11 des ersten Teiles geht hervor, dass die Dissociation für 0·159-norm. Essigsäure erst 1·05% beträgt. Wir können daher alle Beobachtungen der innern Reibung gebrauchen.

Die Tabelle 20 enthält die Resultate der Berechnung.

Tabelle 20.

Essigsäure.

n =	10·222	5·111	2·555	1·277	0·639	0·319
η (gef.)	2·0384	1·5097	1·2485	1·1118	1·0566	1·0253
η (ber.)	1·8096	1·4048	1·2024	1·1012	1·0506	1·0253
δ	0·2288	0·0949	0·0461	0·0106	0·0060	—
Δ	12·65%	6·75%	3·83%	0·96%	0·57%	—
Δ (ber.)	145·92%	36·48%	9·12%	2·28%	(0·57%)	—
Δ_1 (ber.)	9·12%	4·56%	2·28%	1·14%	(0·57%)	—

Das Verhalten ist hier ein ganz anderes, und zwar sind die Δ-Werte nicht proportional n^2, sondern nahezu proportional n. Unter Δ (ber.) sind die nach der n^2-Formel unter Δ_1 (ber.) die nach der n-Formel berechneten Werte gegeben.

Ich glaube die Bedeutung dieser Tatsache liegt darin, dass sie uns ein Zeichen dafür gibt, dass wir es hier mit einem ganz andern Verhalten der gelösten Substanz zu tun haben. Eben bei der Essigsäure sind auch die aus den Gefrierpunktsmessungen berechneten M-Werte nahezu proportional n und deuten auf Polymerisation hin, d. h. bei der Essigsäure sind die Abweichungen der Werte der innern Reibung von einer geraden Linie lediglich durch Polymerisation bedingt.

Dass Δ_1(ber.) von Δ mit steigender Konzentration immer mehr abweicht, kann entweder durch die Annahme erklärt werden, dass auch eine Anziehung zwischen den Säuremolekülen und den Wassermolekülen stattfindet oder durch das Vorhandensein mehrerer Komplexarten, die dann mit steigender Konzentration immer mehr auftreten.

3. Fortsetzung des experimentellen Teiles und andere Anwendungen der im zweiten Teile gemachten Überlegungen.

Es ist jetzt notwendig, diese Auffassungen auch an andern Körpern näher zu studieren, um sie auf ihre Richtigkeit prüfen zu können. Es wurden deshalb Versuche mit *n*-Propylalkohol, Harnstoff und Aceton angestellt.

Besonders wichtig als Kriterium scheint der *n*-Propylalkohol zu sein, denn nach Abeggs Messungen haben wir es hier mit einem ganz eigenartigen Körper zu tun.

Betrachten wir die folgende Tabelle 21.

Tabelle 21.

n-Propylalkohol (60).

n	1·007	2·015	3·022	4·029	4·407	5·037
n_1	6·54	14·22	23·40	34·50	39·42	48·24
t	1·953	4·263	7·143	9·698	10·12	10·608
M	62·6	62·3	61·3	66·4	72·7	85·0

Wir sehen, dass, obgleich der *n*-Propylalkohol genau dasselbe Molekulargewicht (60) wie Essigsäure hat, sein Verhalten ein durchaus anderes ist. Das aus t und n_1 berechnete Molekulargewicht nimmt erst ab und dann rasch zu, oder mit andern Worten, das Verhältnis der osmotischen Arbeit zu n_1 nimmt mit steigender Konzentration erst zu und dann ab. Der zur Verfügung stehende Alkohol war scheinbar nicht ganz wasserfrei. Er hatte bei 17° die Dichte 0·8092, während nach Naccari und Pagliani[1]) diese 0·8002 sein sollte. Von diesem Alkohol wurden 40 ccm bei Lösung (*a*) und 30 ccm bei Lösung (*b*) auspipettiert und in einem Messkolben auf 100 ccm durch Verdünnung mit Wasser gebracht. Diese waren die konzentriertesten untersuchten Lösungen, aus welchen dann durch passende Verdünnung die andern hergestellt waren. Es sind deshalb wahrscheinlich die angegebenen Normalitäten nicht absolute Werte, doch sind sie natürlich alle untereinander vergleichbar. Das spezifische Gewicht der Mischung wurde jedesmal mittels der Mohrschen Wage bestimmt. Trotzdem werden die

[1]) Jahresberichte 1882, S. 63.

Reibungswerte hierdurch wenig gelitten haben, da das spezifische Gewicht schliesslich nur ein Korrektionsglied ist.

Folgende Tabelle 22 enthält die Versuchsergebnisse.

Tabelle 22.

n-Propylalkohol.

Lösung (*a*)			Lösung (*b*)		
n	Spez. Gew.	η	n	Spez. Gew.	η
5·39	0·943	2·995	4·05	0·958	2·447
2·69	0·971	1·912	2·02	0·978	1·653
1·35	0·985	1·407	1·01	0·988	1·287
0·67	0·991	1·188			
0·34	0·995	1·081			

Diese Werte stimmen mit denen Traubes[1]) ganz gut überein. Auch hier wie bei der Essigsäure sind mir die Versuche von Traube erst nach Beendigung der Messungen bekannt geworden.

Wie vorher, soll hier wieder eine Tabelle (23) aufgestellt werden, um die aus der linearen Formel berechneten mit den gefundenen Werte zu vergleichen.

Unter Δ (ber.) befinden sich die Werte von Δ berechnet unter der Annahme, dass Δ linear von n abhängt, und unter Δ_1 (ber.) die Werte unter der Annahme, dass Δ proportional n^2 sei.

Tabelle 23.

n-Propylalkohol.

$n =$	5·39	4·05	2·69	2·02	1·35	1·01	0·67	0·34
η	2·995	2·447	1·912	1·653	1·407	1·287	1·188	1·081
η (ber.)	2·196	1·976	1·648	1·488	1·324	1·244	1·162	1·081
δ	0·799	0·471	0·264	0·165	0·083	0·043	0·026	—
Δ%	36·4	23·8	16·05	11·1	6·25	3·46	2·23	—
Δ (ber.)	(36·4)	27·4	18·2	13·7	9·1	6·35	4·55	—
Δ_1 (ber.)	142·72	78·88	35·68	19·7	8·92	4·93	(2·23)	—

Wir sehen, dass bei höhern Konzentrationen als $n = 2$ etwa, die n^2-Berechnungsweise völlig versagt, ebenso weichen die nach der n-Berechnungsweise ermittelten Werte bei Konzentrationen unter $n = 2$, von der gefundenen sehr ab.

Zwischen den Konzentrationen $n = 0·34$ und $n = 2$ gilt die n^2-Berechnung, zwischen $n = 2$ und $n = 5·39$ gilt die n-Berechnung, d. h. beide Berechnungen gelten ungefähr bis zu demjenigen Punkt, wo nach Abeggs Messungen die Kurve für die osmotische Arbeit ihre Wendung hat [$n = 3$].

Nach den frühern Betrachtungen müsste der Δ-Wert bis zur Grenze $n =$ ca. 3 sich proportional n^2 verhalten, da das aus t berechnete Mole-

[1]) Loc. cit.

kulargewicht scheinbar abnimmt; von dieser Konzentration aufwärts müsste der Δ-Wert sich linear mit n ändern, da das Molekulargewicht dann zunimmt.

Diese sind nun superponiert, und daher ist leicht verständlich, warum bei der Reibung die Versuchsresultate bei $n = 2$ ihre Bedeutung ändern. Es scheint deshalb, dass bei dem n-Propylalkohol bis zu $n = 3$ die Neigung zur Anziehung zwischen ihm und Wasser grösser ist als die Neigung zur Polymerisation, während nachher das umgekehrte eintritt.

Bekanntlich ist ja der n-Propylalkohol nach den Versuchen von Ramsay und Shields[1]) selbst in reinem Zustand polymerisiert, wie alle Alkohole. Nach diesem ganz eigenartigen Verhalten des n-Propylalkohols und den Resultaten der Reibungsmessungen scheinen die oben ausgesprochenen Auffassungen doch viel richtiges an sich zu haben. Denn gerade, wenn sie sich in einem solchen komplizierten Fall bewähren, ist ein guter Beweis für ihre Richtigkeit gebracht. In allen Fällen gilt die Berechnung natürlich nur angenähert, was auch leicht verständlich ist, denn bei einer solchen Zusammenwirkung von verschiedenen Bedingungen ist es unmöglich, jede Erscheinung vollständig für sich zu trennen.

Der Isopropylalkohol verhält sich wieder anders, und zwar wie Zucker, d. h. sein Molekulargewicht nimmt scheinbar mit steigendem Gehalt ab, oder, was dasselbe ist, das Verhältnis der osmotischen Arbeit zum Prozentgehalt (n_1) steigt mit wachsendem n_1. Traube[2]) hat ganz wenig Messungen bei 20 und 30° angestellt. Aus seinen Daten habe ich durch Interpolation für 30° folgende Werte für η erhalten.

Tabelle 24.

Isopropylalkohol.

n	η
5	2·00
2·5	1·365
1·25	1·136
0·62	1·060
0·31	1·028

Sie sind natürlich ziemlich ungenau, da auf der Kurve zwischen 0 — 7 n nur drei Punkte vorhanden sind. Trotzdem ist nicht zu verkennen, dass die n^2-Berechnung hier zutrifft, während die lineare Berechnung nicht gilt. Das geht aus der Tabelle 25 hervor. Wir haben also hier wieder eine Bestätigung für die Richtigkeit der Auffassungen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 433—475 (1893).

[2]) Loc. cit.

Tabelle 25.

Isopropylalkohol.

n =	5	2·5	1·25	0·62	0·31
η	2·00	1·365	1·136	1·060	1·028
η (ber.)	1·448	1·224	1·112	1·056	1·028
δ	0·552	0·141	0·024	0·004	—
Δ%	38·1	11·5	2·10	0·38	—
Δ (ber.)	(38·1)	9·5	2·4	0·6	—

Bei den weiter unten mitzuteilenden Versuchen an Gemischen von Essigsäure, Harnstoff und Wasser zeigte sich, dass eine $^1/_8$ norm.-wässrige Harnstofflösung eine kleinere Reibung hat als reines Wasser. Diese Tatsache war deswegen sehr auffallend, da es bis jetzt nur an guten Elektrolyten beobachtet war, dass sie durch kleinere Zusätze die Reibung des Wassers herabsetzen, und für diese ist auch die Erklärung in der Elektrostriktion zu finden.

Ich habe deshalb das Verhalten von Harnstofflösungen näher untersucht.

45 g Harnstoff (von Kahlbaum) wurden in Wasser gelöst und auf 100 cm verdünnt. So entsteht eine 7·5 norm.-Lösung. Die spezifischen Gewichte wurden wieder mittels der Mohrschen Wage bestimmt. Die Resultate sind in der Tabelle 26 wiedergegeben, und sehr auffällig ist die sehr kleine Reibung der Lösungen im Vergleich mit andern.

Tabelle 26.

Harnstofflösungen.

n	Spez. Gew.	η
7·5	1·114	1·281
3·75	1·057	1·072
1·875	1·030	1·026
0·937	1·014	1·010
0·469	1·007	1·002
0·234	1·003	0·996
0·117	1·001	0·993
0·058	1·0001	0·995

Es wurden bis jetzt nun vier Körper (Essigsäure, n-Propylalkohol, i-Propylalkohol und Harnstoff) mit demselben Molekulargewicht untersucht, und man sieht, wie äusserst verschieden sie sich verhalten. So sind z. B. in ca. 5 norm.-Lösung die Werte für:

Essigsäure	η = 1·5097 (n = 5·11)
n-Propylalkohol	η = 2·995 (n = 5·38)
i-Propylalkohol	η = 2·00 (n = 5, T = 30°)
Harnstoff	η = 1·125 (n = 5).

Ferner haben wir gesehen, dass die drei ersten Körper bezüglich ihrer Reibung sich so verhalten, wie man es aus Gefrierpunktsbestimmungen erwarten würde, und zwar bei jedem Körper verschieden. Nun ist ein vierter Körper gefunden, der sich auch wieder anders verhält.

In der nächsten Tabelle sind die Werte von η (ber.) für diejenigen Lösungen, deren Reibungskonstante grösser als 1 ist, eingetragen. Auch sind die Werte für Δ (ber.) aus der n^2-Berechnung und Δ_1 (ber.) aus der n-Berechnung beigefügt.

Tabelle 27.

Harnstoff.

n =	7·5	3·75	1·875	0·937	0·469
η (gef.)	1·281	1·072	1·026	1·010	1·002
η (ber.)	1·032	1·016	1·008	1·004	1·002
δ	0·249	0·056	0·018	0·006	—
Δ	24·1	5·51	1·78	0·6	—
Δ (ber.)	38·4	9·6	2·4	(0·6)	—
Δ_1 (ber.)	4·8	2·4	1·2	(0·6)	—

Bis zu einer Konzentration von 2-norm. gelten beide Δ ebenso gut, aber bei der höhern Konzentration nur die aus der Annahme, dass Δ proportional n^2 ist, berechneten Werte.

Hieraus würden wir schliessen, dass in den konzentriertern Lösungen eine Anziehung zwischen den Molekülen des Harnstoffs und denen des Wassers stattfindet, und daher, dass bei den Gefrierpunktsmessungen ein ähnliches Verhalten wie beim *i*-Propylalkohol oder beim Zucker sich zeigen muss. Arrhenius[1]) hat die Lösungen bis zu 1 norm. untersucht, und ich habe jetzt noch dazu die 2- und 4 norm.-Lösungen studiert.

Das ganze Verhalten entspricht dem, was man aus dem Verlauf der Reibungskurve voraussagen würde.

Die kleine Tabelle 28 enthält die Resultate.

Tabelle 28.

Harnstoff (60).

	Arrhenius				*Rudorf*	
n	0·104	0·259	0·648	1·080	2·00	4·00
n_1	0·62	1·57	4·01	6·81	13·19	25·44
t	0·209	0·493	1·219	2·018	3·775	7·854
M	55·5	59·5	61·6	63·3	65·1	60·6

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 491—505 (1888).

Man sieht, dass in der Tat nach 2-norm. das berechnete Molekulargewicht abnimmt. Was nun die Werte für die niedrigen Konzentrationen betrifft, so ist es schwer, eine Erklärung für sie zu finden. Ionenladung, daher auch Elektrostriktion (s. w. u.) ist wohl ausgeschlossen. Man könnte vielleicht annehmen, dass sich der Harnstoff in $(NH_4)_2CO_3$ umgewandelt hätte, und da (NH_4)-Salze eine Verminderung der Reibung des Wassers bedingen, so wäre alles erledigt. Doch scheint es kaum möglich, dass bei 25° eine solche Verseifung stattfinden könnte, denn das ist nur möglich bei Gegenwart von gewissen Bakterien, wie Miquel[1]) gezeigt hat, und es ist ziemlich unwahrscheinlich, dass diese anwesend waren. Sonst geht selbst bei **100°** die Verseifung in rein wässriger Lösung, d. h. ohne Säure- oder Alkalizusatz, nur ganz langsam vor sich, wie Fawsitt[2]) in seiner vor kurzem erschienenen Arbeit bemerkt.

Der ganze Verlauf der Kurve scheint jedoch auf eine Verseifung oder etwas ähnliches hinzudeuten, und sonst ist auch meines Erachtens keine andere Erklärung für diesen vereinzelten Fall zu finden. Ob vielleicht die ausserordentlich grosse Löslichkeit des Harnstoffs etwas damit zu tun hat, kann vorläufig nicht entschieden werden. Ausgeschlossen ist es jedenfalls nicht.

Es wurde nun noch ein Körper bezüglich seiner Reibung in wässriger Lösung untersucht, und zwar Aceton, der insofern Interesse bietet, da er selbst eine Reibungskonstante besitzt, die etwa die Hälfte der des Wassers ist.

Ich habe den Verlauf der Reibungskurve von 100% Wasser bis 100% Aceton verfolgt. Da durch Zusatz von Aceton die Reibung des Wassers erhöht wird, so muss offenbar irgendwo ein Maximum liegen. Bei 25° ist das Maximum zwischen 5- und 6-norm.

Das benutzte Aceton hatte ein spezifisches Gewicht von 0·793, daher wäre die reine Substanz in Bezug auf sich selbst:

$$\frac{793}{58} = 13{\cdot}65\text{-norm.}$$

Die experimentell erhaltenen Zahlen befinden sich in der Tabelle 29.

Tabelle 29.

Acetonlösungen.

n	Spez. Gew.	η
13·65	0·793	0·648
10·92	0·871	0·917

[1]) Compt. rend. **111**, 397—399 (1890).
[2]) Diese Zeitschr. **41**, 601—629 (1902).

19*

n	Spez. Gew.	η
6·827	0·938	1·568
5·46	0·956	1·667
3·413	0·971	1·418
1·706	0·988	1·211
0·853	0·991	1·106
0·426	0·995	1·044

Abeggs[1]) Messungen für Acetonlösungen sind wie folgt.

Tabelle 30.

Aceton (58).

n	0·5	1·0	2·0	3·0	4·0	5·0
n_1	3·01	6·25	13·57	22·2	32·6	45·4
t	0·92	1·898	4·077	6·55	9·32	12·35
M	61·2	61·6	62·2	63·4	66·2	68·7

Es findet also Polymerisation statt, und daher müssen die Abweichungen der Reibungswerte von der geraden Linie $\eta = 1 + an$ selbst proportional n sein. Nun wollen wir sehen, ob das auch zutrifft.

Tabelle 31.

Aceton.

n	0·426	0·853	1·706	3·413	5·46
η	1·044	1·106	1·211	1·418	1·667
η (ber.)	1·044	1·088	1·176	1·352	1·520
δ	—	0·018	0·035	0·066	0·147
Δ	—	1·65	2·98	4·87	9·66
Δ (ber.)	—	(1·65)	3·30	6·60	10·55

Wir sehen, dass also in der Tat Δ proportional n ist, wodurch noch ein Beleg für die Richtigkeit der Auffassungen gegeben wird.

Natürlich könnten die Versuche beliebig ausgedehnt werden, aber das vorhandene Material zeigt wohl genügend, dass zwischen der innern Reibung einer Lösung und der Konstitution des gelösten Körpers in der Lösung, wie diese durch die Gefrierpunktsbestimmungen bestimmt wird, ein inniger Zusammenhang, und zwar ein solcher, den man rechnerisch verfolgen kann, besteht.

Aus dem bisher Gesagten muss deutlich hervorgehen, dass die innere Reibung einer Lösung ein äusserst kompliziertes Phänomen ist, und daher kann auch keine einfache Formel die Beziehung zwischen Reibung und Konzentration darstellen. Alles scheint aber darauf hinzudeuten, dass die innere Reibung eine lineare Funktion der Konzentration sein würde, wenn in der Lösung bei allen Verdünnungen dieselbe Molekülgattung der gelösten Substanz vorhanden wäre, was aber

[1]) Loc. cit.

scheinbar nie der Fall ist. Die Abweichungen von der linearen Gleichung können entweder durch die Annahme von Polymerisation oder Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz erklärt werden. Bis jetzt ist auch nur der verhältnismässig einfache Fall behandelt worden, wo keine elektrolytische Dissociation vor sich geht. Wenn das aber auch noch dazu kommt, so wird die Sache weit verwickelter. Denn ausser dem Einfluss der Ionen, als Atome betrachtet, kommt noch die Elektrostriktion in Betracht.

Bekanntlich gibt es einige Salze, die aber alle ausgezeichnete Elektrolyte sind, deren Lösungen bei nicht zu grossen Konzentrationen eine kleinere Reibung besitzen als das Wasser selbst. Es ist dies die sogenannte negative Reibung, welche Arrhenius[1]) durch das Vorhandensein von Ionen erklären wollte, ohne aber näher darauf einzugehen.

Drude und Nernst[2]) haben gezeigt, dass die Ionen, ihrer elektrostatischen Ladung zufolge, als elektrisches Feld wirken und daher eine Elektrostriktion bewirken müssen. Euler[3]) hat dies auf die innere Reibung angewendet und die negative Reibung hierdurch erklärt, was auch wohl sicher richtig ist.

Bei der Weinsäure und Essigsäure ist sie sicher auch vorhanden, doch wegen der geringen Dissociation dieser Substanzen wird sie kaum in Betracht kommen. Man kann überhaupt die Veränderung, welche die Elektrostriktion auf die innere Reibung ausübt, nicht ohne weiteres berechnen. Die Ionen, als ungeladene Atome betrachtet, haben sicher eine positive Reibung.

Obgleich die Annahme der Elektrostriktion für die negative Reibung der Elektrolyte eine genügende Erklärung gibt, scheint sie doch kaum in allen Fällen auszureichen, denn es ist gezeigt worden, dass verdünnte Harnstofflösungen auch eine negative Reibung besitzen. Wie man das erklären soll, ist vorläufig kaum einzusehen.

Bei der innern Reibung einer Lösung kommen also in Betracht:

1. Der elektrische Zustand des gelösten Körpers, d. h. ob dissociiert oder nicht.

2. Lose Verbindungen — Anziehungen — zwischen den Molekülen des gelösten Körpers und den Molekülen des Lösungsmittels.

3. Verbindungen zwischen den eignen Molekülen des gelösten Körpers — Polymerisation.

4. Elektrostriktion infolge der Ionenladungen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **1**, 285—298 (1887).

[2]) Diese Zeitschr. **15**, 79—85 (1894).

[3]) Diese Zeitschr. **25**, 536—542 (1898).

Es kann daher sicher keine einfache Formel die Beobachtungen wiedergeben, und wir haben auch gesehen, dass selbst in den einfachsten Fällen, wo es sich nur um Nichtelektrolyte handelt, keine solche Beziehung aufgefunden werden konnte.

Ferner ist es auch klar, dass keine einfache rechnerische Beziehung zwischen der elektrischen Leitfähigkeit einer Lösung und der innern Reibung bestehen kann, und die Bestimmungen einer grossen Anzahl Chemiker und Physiker haben auch keine zu Tage treten lassen.

In allen Fällen haben wir das Wasser als Lösungsmittel betrachtet und den andern Körper als gelöste Substanz. Bei den Flüssigkeiten, die sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen lassen, könnte aber ebensogut das Wasser als gelöste Substanz betrachtet werden. Bei den sehr hohen Konzentrationen ist es sogar notwendig, dies zu tun. Demgemäss sind auch alle Betrachtungen nur auf diejenigen Lösungen die auf der Wasserseite des Reibungsmaximums liegen, beschränkt worden.

Wir können uns auch aus dem Gesagten Klarheit darüber verschaffen, warum Nichtelektrolyte die Reibung des Wassers vermehren, selbst wenn ihre eigne Reibung kleiner als die des Wassers ist, und auch leicht einsehen, warum ein Maximum vorhanden ist.

Aus den schönen Untersuchungen von Ramsay und Shields[1]) geht hervor, dass alle Flüssigkeiten, die bei diesen Reibungsversuchen in Betracht kamen, sich in reinem Zustande associieren oder polymerisieren, und zwar ist der Wert des Associationsfaktor für

Wasser	3·68
Essigsäure	3·62
i-Propylalkohol	2·86
n-Propylalkohol	2·25
Aceton	1·26

Ferner entsteht bei der Mischung dieser Substanzen mit Wasser eine Volumenabnahme und Wärmeentwicklung, d. h. bei der Auflösung geht irgend eine chemische Reaktion vor sich.

Was daraus resultiert, hängt davon ab, ob die Moleküle eine grössere Neigung für sich selbst oder für die Moleküle des Lösungsmittels haben.

Beim Aceton und bei der Essigsäure, sowie auch beim *n*-Propylalkohol in höhern Konzentrationen fanden wir die Neigung zur Polymerisation überwiegend, während beim *i*-Propylalkohol der andere Fall eintrat.

Arrhenius[2]) fand, dass die Reibung des Äthylalkohols durch Zu-

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

satz von Methylalkohol, Aceton oder Äther vermindert wird. Das ist aber nicht mehr wunderlich, denn die drei letztgenannten Körper haben sämtlich eine kleinere Reibung als Äthylalkohol, und es ist kaum anzunehmen, dass irgend etwas passieren würde, wenn man sie vermischt. Die Moleküle z. B. vom Methylalkohol werden einfach unter den Äthylalkoholmolekülen sich bewegen, ohne sich mit ihnen zu vereinigen, und daher wird sich wohl ziemlich genau die Reibung einer Mischung additiv berechnen lassen.

Wenn man aber Äthylalkohol oder Methylalkohol mit Wasser mischt, so tritt eine Reaktion unter Wärmeentwicklung ein, und aus den Gefrierpunktskurven, die in Abeggs Abhandlung gegeben sind, schliessen wir, dass sie sich mit Wasser zu einer losen Verbindung vereinigen[1]). Sie sind zwar selbst stark associiert, denn der Associationsfaktor beträgt nach Ramsay und Shields für

Methylalkohol	3·53
Äthylalkohol	2·74

doch sind die Kohäsionskräfte zwischen den Wassermolekülen und den Alkoholmolekülen stärker als die Kohäsionskräfte zwischen den Alkoholmolekülen selbst.

Diese Betrachtungen könnten noch viel weiter geführt werden, doch ist schon genug gesagt worden, um zu zeigen, inwieweit man aus andern bekannten Eigenschaften von Körpern Aufschluss über die innere Reibung von ihren Lösungen, resp. Gemischen gewinnen kann.

Nach diesen Auseinandersetzungen soll wieder zu dem im ersten Teil besprochenen *D*-Wert zurückgekehrt werden.

4. Messungen von Mischungen.

Aus den Resultaten der Reibungsmessungen an Essigsäure allein konnte kaum eine Beziehung zu dem *D*-Werte gefunden werden. Es wurden deshalb einige Versuche über die Reibung von *NaBr*-Essigsäure-Wassergemische angestellt, um zu sehen, ob vielleicht hierdurch etwas erzielt werden konnte.

Über die innere Reibung von Lösungsgemischen liegt schon eine ganze Anzahl Abhandlungen vor, wie z. B. von Brückner[2]), Mützel[3]) und Kanitz[4]), doch sind bestimmte allgemeinere Resultate nicht erzielt

---

[1]) Siehe diesbezüglich R. Abegg, Versuch einer Theorie der Valenz und der Molekularverbindungen, S. 18 ff. Christiania Vidensk. Selsk Shrifter Nr. 12, 1902.

[2]) Wied. Ann. **42**, 287—309 (1891).

[3]) Wied. Ann. **43**, 15—42 (1891).

[4]) Diese Zeitschr. **22**, 336—357 (1897).

worden. Meine ersten Versuche wurden mit 0·025-norm. ***NaBr*** angestellt, führten aber zu keinem Ergebnis, da die Ausflusszeiten dieser Lösungen von denen für die wässrige Essigsäure allein nicht merklich verschieden waren; ebenso hatte die *NaBr*-Lösung keine andere Ausflusszeit als reines Wasser. Es ist aber sicher, dass die Zeit nicht grösser war, und da das spezifische Gewicht >1 ist, so muss $\eta<1$ sein. Ebenso schienen die Lösungen in Essigsäure eine geringere Reibung als die wässrige Essigsäure selbst zu haben. Da nun innerhalb ziemlich weiter Salzkonzentrationsgrenzen der ***D***-Wert sich nicht ändert, so habe ich Versuche mit $^1/_8$-norm. ***NaBr*** gemacht.

Die *NaBr*-Lösung hatte ein spezifisches Gewicht von 1·0071, und eine innere Reibung von 0·9872.

Für dieselbe Lösung fand Reyher[1]) 1·0078 für η, also einen Wert, der grösser als der des Wassers und von meinem etwa 2 % verschieden ist. Es ist aber sicher, dass $\eta(^1/_8\ NaBr) < \eta(H_2O)$ ist.

Übrigens sind auch Reyhers Messungen aus andern Gründen bedenklich.

Wenn man sie mit denen von Abegg[2]) und Arrhenius[3]) vergleicht, so findet man zwischen ihnen einen wesentlichen Unterschied. Für Lösungen vom Normalgehalt haben wir z. B. folgende Zahlen für η bei 25°;

	Abegg	*Arrhenius*	*Reyher*
NaCl	1·0781	1·093	1·0973
NaBr	1·0469	—	1·0639
$NaNO_3$	1·0566	1·051	1·0655
KCl	0·9766	0·978	—
KJ	0·9139	0·912	—

Ausser bei *NaCl* stimmen Abeggs Angaben mit denen von Arrhenius ziemlich gut überein, während Reyhers etwa 2 % davon abweichen. Genau dieselbe Abweichung finde ich auch bei ***NaBr***.

Unter diesen Umständen scheint es, als müsse man Reyhers Messungen mit Vorsicht verwenden.

Die Ergebnisse der Gemischmessungen sind in der Tabelle 32 zusammengestellt.

Aus diesen Zahlen sieht man,. dass der Einfluss des ***NaBr*** auf die Reibung der Essigsäure kein konstanter ist, sondern dass die Herabsetzung der innern Reibung für eine bestimmte Konzentration einen Maximalwert erreicht.

---

[1]) Loc. cit.

[2]) Diese Zeitschr. **11, 248—264** (1893).

[3]) Diese Zeitschr. **1, 285—294** (1887).

Tabelle 32.

$^1/_8$ *NaBr* + *n*-Essigsäure.

n	Spez. Gew.	η	η (Säure)	Diff.	$\frac{100\,(\text{Diff.})}{\eta\,(\text{Säure})}$
5·111	1·0582	1·5066	1·5097	0·0031	0·21
2·555	1·0401	1·2125	1·2485	0·0360	2·97
1·277	1·0284	1·0775	1·1184	0·0409	3·65
0·639	1·0246	1·0353	1·0566	0·0213	2·02
0·319	1·0156	1·0126	1·0253	0·0127	1·24

Es wurden deshalb Versuche mit einem andern Körper, und zwar mit einem Nichtleiter — Harnstoff — angestellt, um zu sehen, ob hier ein ähnliches Verhalten hervortritt.

Die Resultate sind in der Tabelle 33 zusammengestellt. Die Reibung der $^1/_8$-norm. Harnstofflösung war von der des reinen Wassers kaum verschieden, aber doch merklich kleiner (0·9925). Es ist dies eine sehr beachtenswerte Tatsache, denn bisher ist kein Nichtelektrolyt bekannt gewesen, dessen wässrige Lösung eine geringere Reibung als das Wasser besitzt. In dem vorhergegangenen ist schon hiervon die Rede gewesen, und wir brauchen uns daher hiermit nicht länger aufzuhalten.

Tabelle 33.

$^1/_8$ Harnstoff + *n*-Essigsäure.

n	Spez. Gew.	η	η (Säure)	Diff.	$\frac{100\,(\text{Diff.})}{\eta\,(\text{Säure})}$
5·111	1·0408	1·5045	1·5097	0·0052	0·34
2·555	1·0221	1·2513	1·2485	— 0·0102	— 0·81
1·277	1·0115	1·1290	1·1184	— 0·0106	— 0·95
0·639	1·0075	1·0650	1·0566	— 0·0084	— 0·79
0·319	1·0051	1·0313	1·0253	— 0·0060	— 0·58

In diesem Fall ist auch ein Gang bemerkbar, der aber in dem entgegengesetzten Sinne verläuft. Mit Ausnahme des Versuches für $n =$ 5·111 sind die Differenzen immer negativ.

Die nun folgende Tabelle 34 gibt eine Versuchsreihe mit Hydrochinon wieder.

Tabelle 34.

$^1/_{16}$ Hydrochinon + *n*-Essigsäure.

n	Spez. Gew.	η	η (Säure)	Diff.	$\frac{100\,(\text{Diff.})}{\eta\,(\text{Säure})}$
5·111	1·0395	1·5311	1·5097	— 0·0214	— 1·42
2·555	1·0230	1·2688	1·2485	— 0·0203	— 1·60
1·277	1·0124	1·1389	1·1184	— 0·0205	— 1·83
0·639	1·0071	1·0744	1·0566	— 0·0178	— 1·69

Der Einfluss hier ist fast ein konstanter, doch ist der Gang in derselben Richtung wie beim Harnstoff.

Ich muss bemerken, dass diese Versuche nicht ganz so genau ausgeführt wurden, als die an den einfachen Substanzen; sie sind jedoch immer, wie ich glaube, genügend exakt, jedenfalls bis zu weniger als 0·5 %. Es fragt sich nun, ob man für das verschiedene Verhalten der drei untersuchten Körper eine Erklärung finden kann. In der Figur 5 sind die Werte der letzten Spalte der drei Tabellen mit der

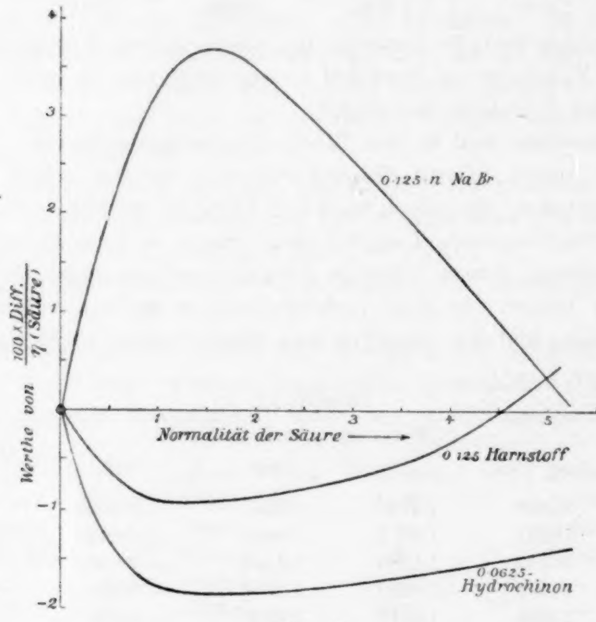


Fig. 5.

Konzentration als Abscissen aufgezeichnet. Man sieht, dass die Kurve für Harnstoff dieselbe Gestalt als die für *NaBr* hat, nur mit dem Unterschiede, dass sie nach der entgegengesetzten Richtung hin gekrümmt ist. Beim Hydrochinon haben wir fast eine gerade Linie mit einer Krümmung in demselben Sinne wie bei Harnstoff. Nun wissen wir folgendes:

1. Durch kleine Zusätze von Nichtelektrolyten wird die Reibung des Wassers vermehrt, durch gute Elektrolyte dagegen vermindert.

2. *NaBr* ist ein ausgezeichneter Elektrolyt, Harnstoff so gut wie Nichtleiter, während wir im Hydrochinon einen Körper haben, der zwar besser als Harnstoff, aber immer noch sehr schlecht leitet.

Da nun die Reibungen der *NaBr*-Gemische stets kleiner sind als die der Säuren, während beim Hydrochinon und beim Harnstoff —

ausgenommen die höchste Konzentration — die Gemische eine grössere Reibung, als die Säure selbst besitzen, so scheint hier kein Widerspruch vorhanden zu sein.

Was die Werte der prozentischen Abweichungen selbst betrifft, so müssen diese ja z. T. von den eignen Reibungen der wässrigen Lösungen abhängen.

Für $^1/_8$ *NaBr* ist $\eta = 0.9872$
$^1/_8$ Harnstoff $\eta = 0.9925$
$^1/_{16}$ Hydrochinon $\eta = 1.0081$.

Die Harnstofflösung hat eine von Wasser wenig verschiedene Reibung, und es ist auch ersichtlich, dass in diesem Fall die prozentischen Differenzen klein sind. Da die Hydrochinonlösung nur halb so konzentriert als die andern war, so ist sie mit ihnen nicht ohne weiteres direkt vergleichbar. Folgendes ist aber bemerkbar: Hydrochinon hat eine Reibung, die 8‰ grösser ist als Wasser, *NaBr*, eine die 13‰ kleiner ist als Wasser. Die Maximaldifferenz bei Hydrochinon ist 1·83, bei *NaBr* 3·65.

Nun ist $8:13 = 1:1.625$, und $1.83:3.65 = 1:2$, also eine doch angenäherte Übereinstimmung, die Werte sind wenigstens von derselben Grössenordnung und verlaufen nach derselben Richtung hin.

Die Frage nach den Maximalwerten — positiv oder negativ — ist nicht leicht zu beantworten. Das eigenartige Verhalten des Lösungsmediums hat sicher etwas damit zu tun. Bekanntlich haben ja Essigsäure-Wassergemische ein Leitfähigkeitsmaximum bei etwa 3.5-norm.; die Maximalwerte der letzten Spalten der Tabellen 32, 33 und 34 treten jedoch schon bei 1·25-norm. auf und hängen daher mit der Leitfähigkeit nicht direkt zusammen. Wir haben auch schon gesehen, dass ein solcher direkter Zusammenhang nicht zu erwarten ist.

Die Besprechung des vorliegenden Versuchsmaterials wäre hiermit erschöpft, und zum Schluss mögen noch einige Bemerkungen über die Arrheniussche Formel und über die im Vorhergegangenen besprochenen Regelmässigkeiten gemacht werden.

5. Betrachtungen über die Formel von Arrhenius und Schlussbemerkungen.

Es wurde gefunden, dass die prozentischen Abweichungen der Reibungswerte von einer linearen Formel ($\eta = 1 + an$) in einigen Fällen proportional der Konzentration n und in andern Fällen proportional n^2 sind. Nehmen wir den Fall, wo die Abweichungen proportional n sind. Es sei:

η die gefundene Reibung,
η' die aus der Formel $\eta' = 1 + an$ berechnete Reibung,
n die Normalität,

dann ist:
$$\frac{\eta - \eta'}{\eta'} = kn$$

oder auch:
$$\frac{\eta - [1 + an]}{1 + an} = kn.$$

Wir wollen nun η als Funktion von n ausdrücken. Es folgt:
$$\eta = f(n) = 1 + (a + k)n + akn^2. \qquad (1)$$

Wären die Abweichungen proportional n^2 gewesen, so hätten wir erhalten:
$$\eta = f'(n) = 1 + a'n + k'n^2 + a'k'n^3, \qquad (2)$$
indem wir $k'n$ statt k setzen.

Betrachten wir nun die Arrheniussche Formel $\eta = A^n$, so sehen wir, indem wir sie in einer Reihe nach n-Potenzen entwickeln, dass sie einen speziellen Fall der obigen Gleichungen (1) und (2) darstellt. Es ist:
$$\eta = A^n = 1 + n(\ln A) + {}^1/_2 n^2 (\ln A)^2 + {}^1/_6 n^3 (\ln A^3) + \ldots$$
$(\ln A)$ ist im allgemeinen eine kleine Zahl, und ihre Potenzen nehmen nach der dritten an Wert rasch ab. Es würden dann, da n viel langsamer zunimmt, die Glieder mit höhern Potenzen als der dritten fast immer zu vernachlässigen sein. Man erhält also eine Gleichung von der Form $\eta = 1 + an + bn^2 + cn^3$, wo aber zwischen den Koeffizienten a, b, c, die folgende Beziehung besteht:
$$a:b:c = a:{}^1/_2 a^2:{}^1/_6 a^3$$
oder, was dasselbe ist:
$$a^2 = 2b \text{ und } a^3 = 6c.$$

Wenn daher zufällig diese Beziehung eintritt, dann wird auch die Formel $\eta = A^n$ die Versuchsresultate ziemlich gut wieder geben.

Aus der Formel $\eta = 1 + (a + k)n + akn^2$, sollen nun die Versuche mit Aceton als Beispiel durchgerechnet werden. Siehe Tabelle 31. Es ist in diesem Falle η' gegeben durch die Formel:
$$\eta' = 1 + an = 1 + a \,.\, 0{\cdot}426 = 1{\cdot}044.$$
$$\underline{\text{Hieraus } a = 0{\cdot}103.}$$

Für k nehmen wir die Mittelwerte für alle Konzentrationen an. Es ist also:
$$k = {}^1/_4 [0{\cdot}01935 + 0{\cdot}01745 + 0{\cdot}01425 + 0{\cdot}01770] = 0{\cdot}01694.$$
$$\left[\text{Jeder Wert wurde berechnet aus } \frac{\Delta}{100n}\right]$$
Die Gleichung lautet also:
$$\eta = 1 + 0{\cdot}12\,n + 0{\cdot}0017\,n^2.$$

Die Tabelle 35 enthält die Resultate der Berechnung und zum Vergleich die experimentell erhaltenen Werte von η.

Tabelle 35.

Acetonlösungen.

n	η (ber.)	η (gef.)
5·46	1·706	1·667
3·413	1·426	1·418
1·706	1·214	1·211
0·853	1·103	1·106
0·426	1·050	1·044

Hieraus ist ersichtlich, dass die Werte von η (gef.) und η (ber.) ganz gut miteinander übereinstimmen. Eine bessere Übereinstimmung ist nicht zu erwarten, weil a aus dem Wert für die niedrigste Konzentration ermittelt wird, wo die Versuchsfehler den grössten Einfluss haben werden. In ähnlicher Weise könnten auch die andern Versuche berechnet werden unter Berücksichtigung der Tatsache, dass für die Fälle, wo Polymerisation eintritt, d. h. wo das aus den Gefrierpunktsmessungen berechnete Molekulargewicht mit steigender Konzentration zunimmt, die Gleichung (1) gebraucht werden muss, und für die Fälle wo Anziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz stattfinden, d. h. wo dass aus den Gefrierpunktsmessungen berechnete Molekulargewicht mit steigender Konzentration abnimmt, die Gleichung (2).

Es sind auch Körper gefunden worden, z. B. n-Propylalkohol und Harnstoff, wo das Molekulargewicht in Lösung erst abnimmt und dann zunimmt (n-Propylalkohol) oder auch umgekehrt (Harnstoff), und bei diesen kann eine einzige Formel unmöglich dazu dienen, die Versuchsresultate darzustellen.

Es konnte leider kein einziger Körper gefunden werden, wo der Molekularzustand sich in der Lösung nicht mit der Konzentration ändert, und daher auch kein Fall, wo die Formel $\eta = 1 + an$ gültig ist.

Bei kleinern Konzentrationsintervallen wird es sicher einige Fälle geben, bei denen die oben auseinandergesetzte Beziehung zwischen den Konstanten der Gleichung $\eta = 1 + an + bn^2 + cn^3$ erfüllt ist, und eben dann wird die exponentielle Formel die Versuchsergebnisse auch ziemlich befriedigend wiedergeben. Wenn das aber nicht der Fall ist, so muss die Arrheniussche Formel auch versagen.

Aus dem bisher Gesagten geht hervor, dass im allgemeinen weder die Formel $\eta = A^n$, noch die Formel $\eta = 1 + an$ die tatsächlichen Verhältnisse widergeben kann, dass aber vielmehr die lineare Formel mit verschiedenen Korrektionsfaktoren den Vorzug verdient. Die Gestalt die-

ser Faktoren hängt von dem Verhalten der gelösten Substanz gegenüber dem Lösungsmittel ab, die aus Gefrierpunktsmessungen bestimmt werden kann.

Richtiger wäre natürlich, die direkten Messungen des osmotischen Druckes der Lösung bei der betreffenden Temperatur zum Vergleich heranzuziehen, doch stehen keine solche zur Verfügung wegen der Schwierigkeiten, welche die Messung des osmotischen Druckes darbietet.

Zu bemerken ist noch, dass die Gültigkeit der Formel $M = 18{\cdot}7 \frac{n_1}{t}$ auch für die höchsten Konzentrationen angenommen wurde, obgleich bis jetzt kein Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme gebracht worden ist. Es könnte ja sein, dass die Änderung der M-Werte nach der Konzentration zum Teil auf die Berechnungsweise der Konzentrationen zurückzuführen ist, d. h. je nachdem man die Raoultsche Rechnung (n_1 g pro 100 g Lösungsmittel) oder die Arrheniussche Rechnung (n g pro 1 Liter Lösung) anwendet. Dass dies aber nicht der Fall ist, scheint aus den Resultaten der Messungen von innern Reibungen hervorzugehen, und es wäre somit gleichzeitig eine unabhängige Bestätigung für das Zutreffen der Formel $M = 18{\cdot}7 \frac{n_1}{t}$ auch bei den hohen Konzentrationen gebracht. Denn die an allen den in dieser Arbeit studierten Körpern beobachteten Regelmässigkeiten stehen nicht nur mit den Schlüssen aus den Gefrierpunkten auf ihren Molekularzustand im Einklang, sondern ebenso mit den Ergebnissen anderer Methoden, z. B. von Eötvös — Ramsay — Shields.

Es darf daher vielleicht die Vermutung ausgesprochen werden, dass wir in der Reibung ein neues wichtiges Mittel an der Hand haben, welches uns über den Zustand einer Substanz in der Lösung wenigstens annähernd orientieren kann.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich meistenteils nur mit Nichtelektrolyten, da hier die Verhältnisse sich viel einfacher gestalten. Ob man auch mit Elektrolyten ähnliche Regelmässigkeiten herausfinden würde, muss dahingestellt bleiben.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Abhandlung können kurz in folgenden Sätzen zusammengefasst werden.

Die Arbeit zerfällt in zwei Teile, von denen der erste die Leitfähigkeit von gemischten Elektrolyten behandelt, während der zweite sich mit der innern Reibung von Lösungen beschäftigt. Der erste Teil

bildet im wesentlichen eine Fortsetzung der von Wolf aus diesem Institut vor kurzem veröffentlichten Arbeit.

1. Es wurden gemessen die Leitfähigkeiten der Lösungen von 0·025 *n* *NaBr*, 0·05 *n* *KCl*, 0·05, 0·025 und 0·01 *n* *Na*-Acetat in Essigsäure-Wassergemischen, die sich in Bezug auf Essigsäure bis zu einer Konzentration 10 *n* erstreckten.

2. Sei $\varkappa$ die Leitfähigkeit der wässrigen *NaBr*-, resp. *KCl*-Lösung, $\varkappa_1$ die der Säure von der Normalität *n*, und $\varkappa_2$ die Leitfähigkeit des Gemisches, dann besteht die Beziehung:

$$\frac{100\,[(\varkappa+\varkappa_1)-\varkappa_2]}{n\,.\,\varkappa}=D,$$

wo D für Konzentrationen bis zu ca. 1 *n* aufwärts den konstanten Wert 9·45 annimmt und dann bei höhern Konzentrationen abnimmt.

3. Dieser D-Wert gibt ein Mass für den verzögernden Einfluss der Essigsäure, als Lösungsmedium betrachtet, auf die Beweglichkeit der Ionen.

4. Während unter gewöhnlichen Umständen die Dissociationsisotherme für Essigsäure nur bis zu etwa 0·25 *n* ausreicht, bleibt sie unter Einführung des D-Wertes bis zu 0·6 *n* gültig.

5. Die Leitfähigkeiten von *Na*-Acetat-Essigsäure-Wassergemischen lassen sich bis zu 1 *n* unter Benutzung des D-Wertes gut berechnen.

6. Das Maximum der Leitfähigkeit wird durch *Na*-Acetatzusätze verschoben, und bei der Acetatkonzentration 0·05 *n* ist es verschwunden. Die Erklärung hierfür liegt in der isohydrischen Beeinflussung der in der Lösung befindlichen Körper.

7. Eine Beziehung zwischen dem D-Wert und der innern Reibung konnte nicht gefunden werden.

8. Gemessen wurden die innern Reibungen der wässrigen Lösungen von Essigsäure, Harnstoff, Weinsäure, Zucker, *n*-Propylalkohol und Aceton für verschiedene Konzentrationen, und auch die Reibungen der Lösungen von *NaBr*, Harnstoff und Hydrochinon in wässriger Essigsäure.

9. Weder die exponentielle Formel $\eta = A^n$, noch die lineare Formel $\eta = 1 + an$ geben die tatsächlichen Verhältnisse wieder.

10. Die Versuche deuten darauf hin, dass die lineare Formel gültig sein würde, wenn bei allen Verdünnungen dieselbe Molekülgattung in der Lösung vorhanden wäre. Das scheint aber nie der Fall zu sein.

11. Die Abweichungen von der geraden Linie $\eta = 1 + an$ sind entweder durch Polymerisation oder durch lose Verbindungen (Anziehungen) zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz zu erklären.

12. Je nachdem der erste oder der zweite Fall eintritt, sind die Abweichungen proportional n oder n^2 und lassen sich rechnerisch verfolgen.

13. Falls elektrolytische Dissociation eintritt, wird die Sache viel komplizierter. Dieser Fall wurde nicht näher untersucht.

14. Aus dem Gang der Reibungskurve ist es möglich, mit gewisser Annäherung den Verlauf der Gefrierpunktskurve zu ermitteln, da experimentell gezeigt wurde, dass die Resultate der Gefrierpunktsmessungen an Nichtelektrolyten immer mit den Resultaten der Reibungsmessungen übereinstimmen.

15. Das ganze Verhalten von Lösungen aus Nichtelektrolyten scheint leicht erklärlich zu sein.

16. Was die Lösungen von $NaBr$, Harnstoff und Hydrochinon in wässriger Essigsäure betrifft, so stehen diese mit den theoretischen Betrachtungen nicht in Widerspruch.

17. Die Arrheniussche Formel wurde näher untersucht, wobei sich zeigte, dass nur unter ganz bestimmten Umständen, die zufällig hervortreten können, die Formel gültig sein kann.

Ich möchte es nicht versäumen, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Abegg, für die Anregung zu dieser Arbeit und für das während der Ausführung derselben mir stets gern zuerteilte Interesse, sowie für seine vielen guten Ratschläge, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Breslau, Februar 1903,
Physikal.-chemische Abteilung des chemischen Instituts der Universität.

Gleichgewichte im System: Bernsteinsäurenitril—Silbernitrat—Wasser.

Auszug aus der Inaugural-Dissertation

von

W. Middelberg, mitgeteilt von F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 10 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

In den verschiedenen experimentellen Untersuchungen ternärer Gemische, wo zwei flüssige Schichten auftreten können, sind immer nur noch solche Beispiele gewählt worden, wobei als feste Phase entweder ein Komponent[1]) oder eine binäre Verbindung auftritt. Die binären Verbindungen waren jedoch meistens Verbindungen einer Komponente mit Wasser; nur in einem Falle trat eine nicht wasserhaltige Verbindung auf, nämlich im System: Wasser—Phenol—Anilin die Verbindung $C_6H_5OH.C_6H_5NH_2$[2]).

Der Zweck dieser Arbeit war, auch noch einen solchen Fall zu untersuchen, und ich wählte dazu das System: Wasser—Bernsteinsäurenitril (im folgenden immer nur einfach Nitril genannt) und Silbernitrat, da, wie bekannt[3]), die beiden letzten Komponenten eine Verbindung $C_2H_4(CN)_2.4AgNO_3$ bilden.

Im Laufe der Untersuchung fand ich jedoch noch zwei andere binäre Verbindungen, so dass wir jetzt drei derselben kennen, nämlich:

1. $C_2H_4(CN)_24AgNO_3$, im folgenden genannt Z_4;
2. $C_2H_4(CN)_22AgNO_3$ „ „ „ Z_2;
3. $C_2H_4(CN)_2AgNO_3$ „ „ „ Z_1.

Ausserhalb dieser binären Verbindungen fand ich noch zwei ternäre, nämlich:

---

[1]) Schreinemakers, Diese Zeitschr. **23**, 417 (1897); **25**, 548 (1898); **26**, 257 (1898); **27**, 95 (1898); **28**, 74. 78 (1899). — Meerburg, Diese Zeitschr. **40**, 641 (1902).

[2]) Schreinemakers, Diese Zeitschr. **29**, 577 (1899); **30**, 460 (1899). — De Bruyn, Diese Zeitschr. **32**, 63 (1900). — Ketner, Diese Zeitschr. **34**, 641 (1900).

[3]) Simpson, Lieb. Ann. **121**, 154.

$2C_2H_4(CN)_2.AgNO_3.H_2O$, im folgenden H_1 genannt, und noch eine, welcher Zusammensetzung nicht genau bestimmt ist, und welche, wie wir später sehen werden, vielleicht die Zusammensetzung: $4[2C_2H_4(CN)_2.AgNO_3]H_2O$ hat, und welche ich H_x nennen werde.

Es können in diesem System also die folgenden festen Phasen auftreten:

a. Komponenten: Eis, Nitril und $AgNO_3$;
b. binäre: Z_4, Z_2 und Z_1;
c. ternäre: H_1 und H_x.

Von diesen festen Phasen sind es Nitril und H_1, welche mit zwei flüssigen Schichten in Gleichgewicht sein können. Wir haben jetzt also ein Beispiel von zwei flüssigen Schichten in Gleichgewicht mit einer ternären Verbindung, nämlich H_1.

Bei den verschiedenen Bestimmungen der Gleichgewichte ist die Dampfphase nicht untersucht, und ich habe immer unter Atmosphärendruck gearbeitet. Es wird also z. B. das System: $L_1 + L_2 +$ Nitril $+ H_1$, worin L_1 und L_2 flüssige Schichten angeben, nicht ein invariantes System oder einen Quintupelpunkt bilden; da jedoch bei meinen Versuchen die Zusammensetzungen der Lösungen unter Atmosphärendruck nur sehr wenig verschieden sein werden von ihrer Zusammensetzung bei eignem Dampfdruck, so werde ich die Dampfphase immer dabei nehmen und also schreiben: $L_1 + L_2 +$ Nitril $+ H_1 + D$.

Die Analysen der Lösungen in dem ternären System geschah auf folgende Weise. In einem Teil der Lösung wurde das $AgNO_3$ titriert mit $NaCl$-Lösung bestimmter Zusammensetzung und mit K_2CrO_4 als Indikator. In einem andern Teil der Lösung wurde erst das $AgNO_3$ mit einem Überschuss von $NaCl$-Lösung als $AgCl$ präzipitiert, und im Filtrat das Nitril mit KOH verseift. Der entstandene NH_3 wurde abdestilliert und bestimmt, woraus die Menge des Nitrils zu berechnen war. Ich kannte also von der Lösung die zwei Komponenten Nitril und $AgNO_3$, so dass die Wassermenge auch bekannt war.

Bei einigen Versuchen, welche ich später noch bespreche, habe ich die drei Komponenten in bestimmtem Verhältnis zusammen gewogen; dies war auch der Fall mit den beiden Komponenten im binären System: Nitril—$AgNO_3$.

II. Die binären Verbindungen.

Das Bernsteinsäurenitril war von Kahlbaum bezogen und hatte den Schmelzpunkt 52·4°. Durch Nevolé und Tchermiak[1]) wird je-

[1]) Bull. Soc. Chim. Paris (2) **30**, 101.

doch 54·5° angegeben. Ich destillierte es also im Vakuum und fand 54·5—54·6°. Nach einigen Tagen im Vakuum mit H_2SO_4 gestanden, war der Schmelzpunkt 54·8°.

In vielen Fällen habe ich dieses Nitril gebraucht, weil ich es für völlig trocken hielt. Aus einigen Erscheinungen, welche ich näher bespreche, folgte jedoch, dass es noch etwas Wasser enthielt. Ich fand dann auch, dass, wenn es noch während einiger Tage mit Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet wurde, der Schmelzpunkt bis 55·3° gestiegen war. Was die binären Verbindungen anbetrifft, ist Z_4 oder $C_2H_4(CN)_2.4AgNO_3$ schon durch Simpson[1]) bereitet und analysiert.

Die Reindarstellung der Verbindungen Z_4, Z_2 und Z_1 werde ich später besprechen bei der Diskussion der Gleichgewichte im ternären System, da wir allein hieraus die Bedingungen ableiten können, wobei diese Verbindungen zu erhalten sind.

Anfangs fand ich die Existenz dieser Verbindungen und ihre Zusammensetzung auf folgende Weise.

Wenn man eine ternäre Lösung hat im Gleichgewicht mit einer festen Phase, so kann man, wie Schreinemakers[2]) gezeigt hat, die Zusammensetzung dieser festen Phase auf folgende Weise bestimmen. Ich werde diese Methode die „Restmethode" nennen.

In Fig. 1 habe ich ein Dreiecksdiagramm gezeichnet mit den Komponenten *A*, *B* und *C*. Kurve ***ab*** gibt die Zusammensetzungen der Lösungen an, welche bei bestimmter Temperatur mit dem ternären festen Komponenten ***Z*** im Gleichgewicht sein können.

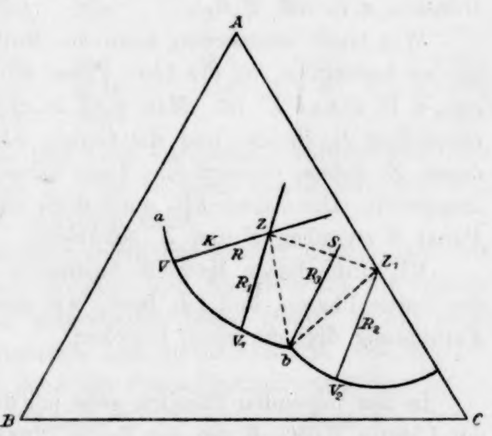


Fig. 1.

Nehmen wir einen Komplex ***K*** aus Lösung ***V*** und der Verbindung ***Z*** bestehend. Die Lage des Punktes ***K*** ist genau bekannt, wenn man die drei Komponenten im bestimmten Verhältnis zu einander fügt. Analysiert man einen Teil der Lösung, so ist die Lage von ***V*** ebenfalls bekannt.

---

[1]) Lieb. Ann. **121**, **154**.

[2]) Diese Zeitschr. **11**, 81 (1895).

Entnimmt man dem Komplex K einen Teil der Lösung, so entsteht ein neuer Komplex R, der den Punkt Z um so näher kommt, je mehr der Lösung man entfernt hat. Analysiert man jetzt den überbleibenden Komplex, also die Verbindung mit dem Rest der Lösung, so ist die Lage von R ebenfalls bestimmt. Die drei bestimmten Punkte V, K und R müssen auf einer Geraden liegen, und man hat hierin eine Kontrolle auf die Richtigkeit der Analysen. Ziehen wir jetzt die Gerade VKR, so muss Z, die unbekannte feste Phase, auf dieser Geraden liegen.

Nehmen wir jetzt einen andern Komplex aus einer Lösung bestehend, welche ebenfalls mit Z im Gleichgewicht ist. Man kann dann wieder drei Punkte bestimmen einer durch Z gehenden Linie; zwei Punkte genügen natürlich auch dazu, und in Fig. 1 sind denn auch nur zwei dieser, nämlich V_1 und R_1, angegeben. Bestimmt man jetzt den Schnittpunkt der beiden Linien, so ist die Lage des Punktes Z und also die Zusammensetzung der festen Phase bekannt.

Der Leser wird leicht einsehen, dass eine Gerade genügt, um die Zusammensetzung einer binären Verbindung zu bestimmen. Sei Z' in Fig. 1 eine binäre Verbindung der Komponenten A und C, so ist die Lage von Z' bestimmend aus dem Schnittpunkt der Seite AC mit einer Geraden, z. B. mit V_2R_2.

Wie leicht einzusehen, kann die Methode auch gebraucht werden, um zu bestimmen, ob die feste Phase ein Gemenge zweier Verbindungen, z. B. Z und Z' ist. Man wird in diesem Falle eine Lösung b und einen Rest R_3 finden, und die Gerade bR_3 wird weder durch Z noch durch Z' gehen, sondern eine Lage haben, wie in der Fig. durch bR_3S angegeben. Die Gerade bR_3 muss dann nämlich die Linie ZZ' in einem Punkt S zwischen Z und Z' schneiden.

Mit Hilfe dieser Methode bestimmte ich die Zusammensetzungen der festen Phasen, und ich fand, wie gesagt, dass statt einer binären Verbindung drei derselben bestehen.

In den folgenden Tabellen gebe ich durch V die Zusammensetzung der Lösung, durch R die des Restes, durch K die des Komplexes und durch S die hieraus berechnete Zusammensetzung der Verbindung an. Alle Zusammensetzungen sind in Gewichtsprozenten angegeben. Unter T gebe ich die Temperatur an, bei welcher die Lösung mit der festen Phase im Gleichgewicht war.

Tabelle 1.

	V		R		K		S
T	$AgNO_3$	Nitr.	$AgNO_3$	Nitr.	$AgNO_3$	Nitr.	$AgNO_3$
0°	38·1	0·23	68·3	5·95	57·1	4·03	± 90·0
12·1°	31·5	2·68			68·65	8·07	± 88·9

Die feste binäre Verbindung hat also einen Gehalt an $AgNO^3$ zwischen 90 und 88·9%. Es sind also die Verbindung $Z_4 = C_2H_4(CN)_2.4\,AgNO_3$, welche 89·47% $AgNO_3$ enthält.

In der Tabelle 2 gebe ich noch einige andere Bestimmungen.

Tabelle 2.

	V		R		K		S
T	$AgNO_3$	Nitr.	$AgNO_3$	Nitr.	$AgNO_3$	Nitr.	$AgNO_3$
12·1°	25·35	7·32			63·4	15·4	± 80·9
0	16·75	1·50	51·3	10·8			± 81·3
50	64·6	21·5	69·7	20·8			± 80·9

Wie aus diesen Bestimmungen folgt, muss die feste Phase eine ganz andere sein als Z_4, denn der Gehalt an $AgNO_3$ ist viel niedriger. Es ist $Z_2 = C_2H_4(CN)_2.2\,AgNO_3$, welche 80·95% $AgNO_3$ enthalten muss.

Dass noch eine andere binäre Verbindung bestehen muss, folgt aus Tabelle 3.

Tabelle 3.

	V		R		K		S
T	$AgNO_3$	Nitr.	$AgNO_3$	Nitr.	$AgNO_3$	Nitr.	$AgNO_3$
26·5°	47·1	32·6			51·8	32·5	± 67·4
26·5	46·2	37·2	57·95	34·3	55·1	35·0	± 68·3
20·0	38·0	16·0	53·0	24·35	45·7	20·0	± 68·0
12·0	42·1	9·4	40·8	18·85			± 67·7

Man sieht nämlich, dass hier eine Verbindung vorliegt mit noch kleinerm Gehalt an $AgNO_3$ als Z_2. Es ist diese also $Z_1 = C_2H_4(CN)_4.AgNO_3$, welche 68% $AgNO_3$ enthalten muss.

Nachdem die vorigen Bestimmungen mir gezeigt hatten, dass drei binäre Verbindungen auftreten können, und nachdem ich die Gleichgewichte im ternären System aufgefunden hatte, gelang es mir auch, die Verbindungen rein darzustellen und zu analysieren. In den folgenden Tabellen 4, 5 und 6 gebe ich diese Bestimmungen an.

Tabelle 4. Analyse von Z_4

Nr.	% $AgNO_3$
1.	88·72
2.	89·83
3.	89·37
4.	88·24
5.	88·41
6.	89·42

Tabelle 5. Analyse von Z_2

Nr.	% $AgNO_3$
1.	80·83
2.	80·95
3.	80·73

Tabelle 6. Analyse von Z_1

Nr.	% $AgNO_3$
1.	67·07
2.	68·23
3.	69·78

Es fordern Z_4 89·47%, Z_2 80·95% und Z_1 68·0% $AgNO_3$.

Auf die Darstellung dieser Verbindungen und auf die Zusammensetzung der ternären H_1 und H_x komme ich später zurück.

III. Die Gleichgewichte in den drei binären Systemen.

A. Das System: $AgNO_3$—Nitril.

Um die Gleichgewichte in diesem System zu bestimmen, arbeitete ich auf folgende Weise. Es wurde eine bestimmte Menge der beiden Komponenten zusammengewogen, das Gemisch im Wasserbade geschmolzen und bei sehr langsamer Abkühlung die Temperatur bestimmt, wobei die ersten Kristalle auftraten. Es sind jedoch die Resultate nicht ganz genau, da es sehr schwierig ist, ganz trocknes Nitril zu erhalten. Ich gebe darum in den folgenden Tabellen jedesmal den Schmelzpunkt des festen Nitrils an, woraus ersichtlich, dass es in den meisten Fällen noch etwas wasserhaltend war. Die Bestimmungeu gelten also, streng genommen, nicht mehr für das binäre System, und obwohl durch den nur sehr kleinen Wassergehalt der Fehler in den Bestimmungen nur sehr klein ist, so treten dadurch bei den festen Phasen jedoch Störungen auf. In den binären Systemen können nur als feste Phase entweder die Komponenten Nitril und $AgNO_3$ oder die Verbindungen Z_4, Z_2 und Z_1 auftreten. In meinen Bestimmungen trat jedoch auch die ternäre Verbindung H_x auf. Wenn man für die Zusammensetzung dieser wie wahrscheinlich $4[2C_2H_4(CN)_2.AgNO_3]H_2O$ nimmt, so sieht man, dass ein Wassergehalt von 1—2% in den Krystallen genügt.

Bei meinen ersten Bestimmungen, als ich diese ternäre Verbindung noch nicht kannte, sah ich jedoch, dass aus der Lösung, wenn ich hieraus Z_1 erwartete, nicht immer diese auftrat, jedoch Kristalle mit einem andern Habitus, welchen ich (Z_1) nannte; in der Tabelle sind sie auch auf diese Weise angegeben. Die Zusammensetzung der Flüssigkeit ist angegeben in Gewichtsprozenten Nitril.

Zusammensetzungen der Lösungen im Gleichgewicht mit einer festen Phase.

Tabelle 7.

	Phase	% Nitr.	T
1.	Nitr.	100 %	54·6* 54·5
2.	„	81·9	24·4
3.	„	80·25	20·7
4.	(Z_1)	73·2	19·3

Tabelle 8.

	Phase	% Nitr.	T
1.	Nitr.	100 %	54·8*
2.	„	95·2	46·9 46·93

	Phase	% Nitr.	T	
3.	Nitr.	90·0%	38·4°	90·0
4.	„	86·5	32·8	33·0
5.	„	84·55	29·5	
6.	„	77·3	15·5	
7.	(Z_1)	75·15	16·9	17·0
8.	„	73·35	19·6	19·5
9.	„	70·3	23·6	23·5
10.	Z_1	66·3	27·65	27·7
11.	„	61·6	37·7	
12.	„	57·7	44·2	
13.	„	52·3	54·4	
14.	„	48·8	59·7	59·9
15.	„	47·1	62·7	62·8

Tabelle 9.

1.	Nitr.	100 %	55·6°	
2.	Z_1	45·0	66·5	66·8
3.	„	39·0	74·3	74·5
4.	„	34·5	78·25	
5.	Z_2	31·6	85·8	

Tabelle 10.

1.	Nitr.	100 %	55·3°
2.	(Z_1)	74·0	± 18·3
3.	„	71·0	22·8
4.	„	70·4	22·7
5.	„	65·0	31·2

Wie man aus voriger Tabelle sieht, sind die Gleichgewichte nur in soweit untersucht, als darin als feste Phase Nitril, Z_1 oder (Z_1) auftreten. Es gibt nur eine Bestimmung von Z_2 (Tab. 9 Nr. 5); Gleichgewicht mit Z_4 sind nicht bestimmt worden. Bei höhern Temperaturen wirken nämlich die beiden Komponente aufeinander ein, und die Flüssigkeit bräunt sich. Bei noch höhern Temperaturen entzünden sie sich wie Schiesspulver, z. B. wenn man zu geschmolzenem $AgNO_3$ ein wenig Nitril hinzufügt.

In Fig. 2 sind die erhaltenen Gleichgewichte schematisch gezeichnet; sehen wir von dem Auftreten der Verbindung (Z_1) ab, so erhellt, dass wir die folgenden Gleichgewichte haben:

Nitril $+ L + D$ angegeben durch Kurve *AC*,
$Z_1 + L + D$ „ „ „ *CE*,
$Z_2 + L + D$ „ „ „ *EF*.

Von dieser letzten Kurve ist nur ein Punkt bestimmt. Kurve *EC* ist nur zum Teil bestimmt mit Z_1 als feste Phase, da bei den niedrigern

Temperaturen immer (Z_1) auftrat. Die wahre Lage wird jedoch wohl wenig von der bestimmten abweichen:

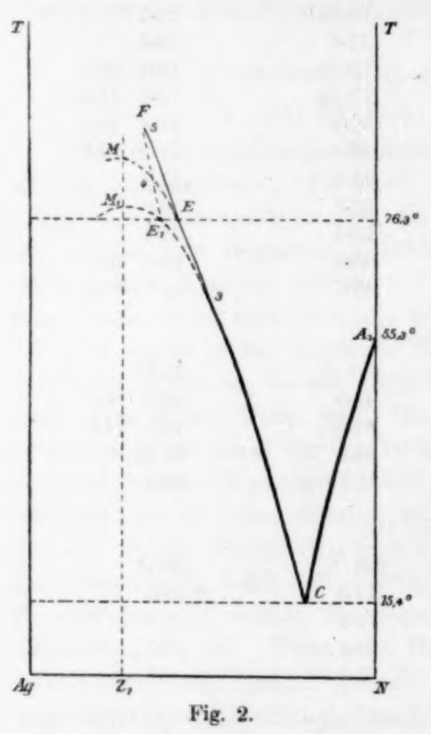


Fig. 2.

Der Quadrupelpunkt C mit den Phasen:

Nitril $+ Z_1 + L + D$

wird auch wohl eine Lage haben, nicht weit von derjenigen des bestimmten Quadrupelpunktes: Nitril $+ (Z_1) + L + D$. So fand ich für C mit Hilfe der Lösung (Tabelle 7, Nr. 2) eine Temperatur von 14·5° — 14·4°. Diese Temperatur ist zu niedrig, da der Schmelzpunkt des Nitrils nur noch 54·6—54·5° war. In Tabelle 8 ist der Schmelzpunkt des Nitrils schon etwas höher, nämlich 54·8°; mit Hilfe der Lösungen Nr. 6 und 7 dieser Tabelle fand ich für C 14·8 und 14·7, also auch etwas höher. Nachdem ich einen Komplex von Nitril und $AgNO_3$ mit P_2O_5 getrocknet hatte, fand ich 15·4°, obgleich auch noch in diesem Fall (Z_1) statt Z_1 auftrat. Der Quadrupelpunkt C wird also nicht weit von 15·4° liegen, und die Lösung enthält ± 76·5% Nitril. Der Quadrupelpunkt E mit den Phasen $Z_1 + Z_2 + L + D$ liegt bei 76·3, und die Lösung enthält ± 37% Nitril.

Aus den Bestimmungen folgt, dass Z_1 beim Erwärmen nicht schmilzt, sondern bei 76·3° in Z_2 umgewandelt wird; es findet da nämlich die Reaktion:

$$C_2H_4.(CN)_2.AgNO_3 \rightarrow C_2H_4(CN)_2.2\,AgNO_3 + L \text{ statt.}$$

B. Das System: Nitril—Wasser.

Dies System ist schon früher von Schreinemakers[1]) untersucht, und ich verweise für die Abbildung der Tripelkurven auf seine Arbeit. Ich teile hier nur noch kurz das Folgende mit:

---

[1]) Diese Zeitschr. **23**, 418 (1897).

Der kryohydratische Punkt, wo nämlich Eis und Nitril als feste Phase auftreten, liegt bei $-1{\cdot}2^0$. Von diesem Punkt aus geht die Eiskurve nach 0^0; die andere Kurve, nämlich Nitril $+ L_W + D$ endet, in einem neuen Quadrupelpunkt bei $18{\cdot}5^0$. Bei dieser Temperatur bildet sich nämlich neben der wässrigen Lösung L_W noch eine nitrilreichere Lösung L_N, und man hat also die Phasen: Nitril $+ L_W + L_N + D$. Abgesehen von der Dampfphase ist die Reaktion:

$$\text{Nitril} + L_W \rightleftarrows L_N.$$

Von diesem Punkt aus gehen also zwei Gleichgewichte nach höhern Temperaturen, nämlich Nitril $+ L_N + D$, das bei $55{\cdot}3^0$ endet, nämlich bei dem Schmelzpunkt des Nitrils und das System $L_N + L_W + D$, worin zwei flüssige Schichten miteinander im Gleichgewicht sind. Bei Temperaturerhöhung nähern sich die Zusammensetzungen beider Schichten einander immer mehr und mehr, und bei $\pm 55{\cdot}5^0$ werden beide Schichten identisch, so dass dieses Gleichgewicht verschwindet. Die kritische Temperatur von: $L_W + L_N + D$ liegt bei also $\pm 55{\cdot}5^0$.

C. Das System: $AgNO_3—H_2O$.

Da in diesem System keine Hydrate von $AgNO_3$ auftreten, so sind die festen Phasen, welche auftreten können, nur Eis und $AgNO_3$. Die kryohydratische Temperatur, wobei also Eis und $AgNO_3$ mit Lösung im Gleichgewicht, ist durch Etard auf -7^0 bestimmt; ich fand $-7{\cdot}3^0$ und für die Lösung eine Zusammensetzung von $47{\cdot}1\,\%$ $AgNO_3$.

Von diesem Punkt aus gehen zwei Kurven nach höhern Temperaturen. Eine dieser ist die Eiskurve, wo also Eis die feste Phase ist, und welche bei 0^0 endet. Die Lage dieser Kurve ist aus den Bestimmungen von Rüdorff[1]), Raoult[2]) und Arrhenius[3]) bekannt.

Die andere Kurve ist diejenige der gesättigten Lösungen von $AgNO_3$, also das Gleichgewicht: $AgNO_3 + L + D$. Die Lage dieser Kurve kann man aus den Bestimmungen von Etard[4]), Schmauss[5]) und Kremers[6]) ableiten, obwohl die verschiedenen Bestimmungen nicht ganz miteinander übereinstimmen.

Nach Hissink[7]) erleidet $AgNO_3$ bei $159{\cdot}8^0$ eine Umwandlung. Unterhalb dieser Temperatur ist es rhombisch, oberhalb dieser hexagonal-rhomboedrisch. Es muss sich diese Umwandlung auch in der Lösungskurve zeigen; Etard hat dieses aber nicht gefunden.

---

[1]) Pogg. Ann. **145**, 606. [2]) Diese Zeitschr. **2**, 489 (1888).
[3]) Diese Zeitschr. **2**, 496 (1888). [4]) Ann. de Phys. (2) **7**, 526.
[5]) Ann de Phys. (2) **82**, 260. [6]) Pogg. Ann. **92**, 499.
[7]) Diese Zeitschr. **32**, 543 (1900).

Es muss diese Kurve wieder enden bei der Temperatur, wobei $AgNO_3$ schmilzt. Der Schmelzpunkt wurde durch Carnelly auf 224, 217, 218 und 212° bestimmt; Pohl findet 198°, und Hissink 208·6°.

IV. Das ternäre System.

A. Übersicht der Quadrupelkurven und Quintupelpunkte.

Es können in diesem System die folgenden festen Körper auftreten:

1. Die Komponenten: Eis, $AgNO_3$ und Nitril;
2. Die binären Verbindungen: Z_1, Z_2 und Z_4;
3. Die ternären Verbindungen: H_1 und H_x.

In Fig. 3 geben die drei Eckpunkte die Komponenten an; es ist nämlich W = Wasser, Ag = $AgNO_3$ und N = Nitril. Die schwerer gezeichneten Kurven geben die Quadrupelkurven an, die feinern sind die Isothermen.

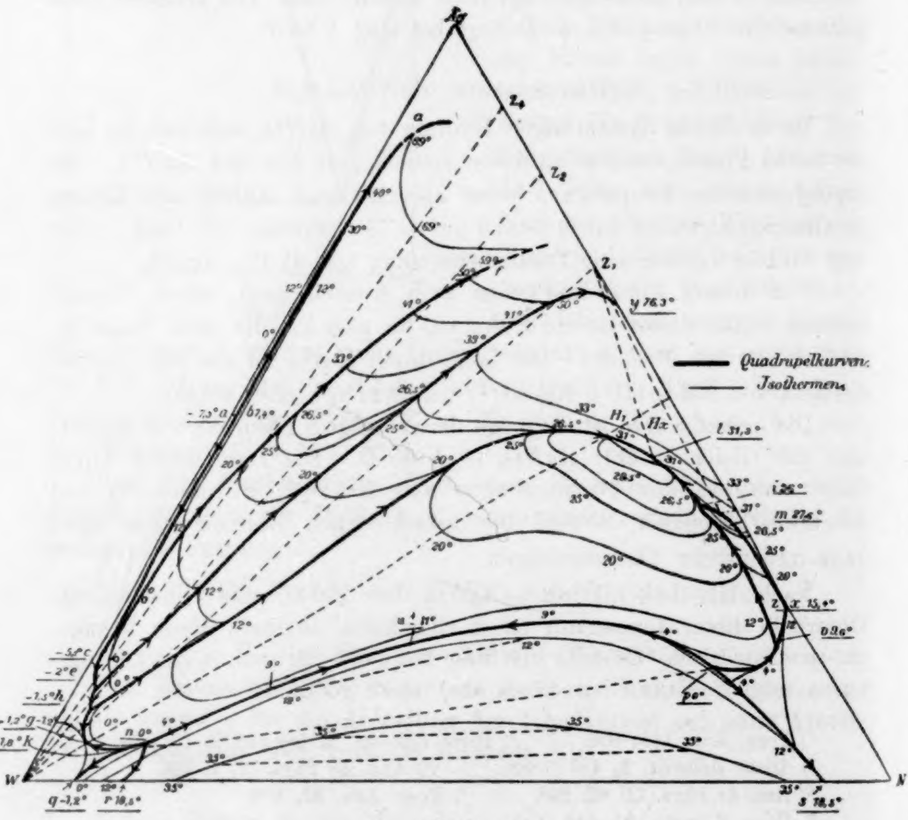


Fig. 3.

Die drei binären Verbindungen Z_4, Z_2 und Z_1 sind in der Fig. durch Z_4, Z_2 und Z_1 auf Seite *AgCN* angegeben. Punkt *x* auf dieser Seite ist der eutektische Punkt, wo also Z_1 und Nitril als feste Phase neben Lösung auftreten; die Temperatur ist 15·4⁰. Auf Seite *AgW* stellt *a* die kryohydratische Lösung vor und, wie angegeben, liegt diese bei — 7·3⁰. Auf Seite *WN* gibt *q* bei — 1·2⁰ die Lösung an, welche mit Eis und Nitril im Gleichgewicht sein kann; die beiden Punkte *r* und *s* sind konjugierte Punkte; sie geben nämlich die Zusammensetzungen an der zwei Schichten des Quadrupelpunktes: $L_W + L_N$ + Nitr. + *D*, welcher bei 18·5⁰ auftritt.

Betrachten wir jetzt die Quintupelpunkte und die von diesen ausgehenden Quadrupelkurven. Im folgenden gebe ich eine kurze Übersicht; die Buchstaben verweisen nach den Punkten und Kurven der Figur 3.

Punkt *b*. $T = -7·4°$.

Phasen: Eis + $AgNO_3$ + Z_4 + *L* + *D*.
Zusammensetzung von *L*: 47·7% $AgNO_3$, 0·0008% Nitr.
Reaktion: $AgNO_3$ + Eis + Z_4 $\rightleftarrows$ *L*.

Es entstehen also monovariante Systeme[1]) bei höhern Temperaturen

Eis + $AgNO_3$ + *L* + *D*: Kurve *ba*.
$AgNO_3$ + Z_4 + *L* + *D*: Kurve *bd*.
Eis + Z_4 + *L* + *D*: Kurve *bc*.

Punkt *c*. $T = -5·1°$.

Phasen: Eis + Z_4 + Z_2 + *L* + *D*.
Zusammensetzung der Lösung: 17·4% $AgNO_3$ ± 0·5% Nitr.
Reaktion: Z_4 + Eis $\rightleftarrows$ Z_2 + *L*.
Monovariante Systeme bei niedriger *T*:
Eis + Z_4 + *L* + *D*: Kurve *bc*.
bei höherer *T*:
Z_4 + Z_2 + *L* + *D*: Kurve *cf*.
Eis + Z_2 + *L* + *D*: Kurve *ce*.

Punkt *e*. $T = -2·0°$.

Phasen: Eis + Z_2 + Z_1 + *L* + *D*.
Zusammensetzung der Lösung: 20·65% $AgNO_3$, 0·89% Nitr.
Reaktion: Z_2 + Eis $\rightleftarrows$ Z_1 + *L*.
Monovariante Systeme bei niedriger *T*:
Eis + Z_2 + *L* + *D*. Kurve *ce*.
bei höherer *T*:
Z_2 + Z_1 + *L* + *D*: Kurve *ey*.
Eis + Z_1 + *L* + *D*: „ *eh*.

[1]) Systeme ohne Dampfphase oder ohne Lösung sind fortgelassen; bei der Reaktion in den Quintupelpunkten ist die Dampfphase vernachlässigt.

Punkt h. $T = -1{\cdot}5^{\circ}$.

Phasen: Eis + Z_1 + H_1 + L + D.

Zusammensetzung der Lösung: 9·03% $AgNO_3$, 3·85% Nitr.

Reaktion: Z_1 + Eis $\rightleftarrows$ H_1 + L.

Monovariante Systeme bei niedriger T:

Eis + Z_1 + L + D: Kurve eh.

bei höherer T:

Eis + H_1 + L + D: Kurve hgk[1]).

Z_1 + H_1 + L + D: „ hli[2]).

Punkt k. $T = -1{\cdot}8^{\circ}$.

Phasen: Eis + H_1 + Nitr. + L + D.

Zusammensetzung der Lösung: 3·44% $AgNO_3$, 9·3% Nitr.

Reaktion: H_1 + Eis + Nitr. $\rightleftarrows$ L.

Monovariante Systeme bei höherer T:

Eis + H_1 + L + D: Kurve hgk.

Eis + Nitr. + L + D: Kurve kq.

Nitr. + H_1 + L + D: Kurve kn.

Die konjugierten Punkte n und p. $T = 0^{\circ}$.

Phasen: Nitr. + H_1 + L_W + L_N + D.

Zusammensetzung der Schicht L_W: 4·15% $AgNO_3$, 10·5% Nitr.

„ „ „ L_N: 15·7 % „ 71·1% „

Reaktion: H_1 + Nitr. + L_W $\rightleftarrows$ L_N.

Monovariante Systeme bei niedriger T:

H_1 + Nitr. + L_W + D: Kurve kn.

bei höherer T:

H_1 + Nitr. + L_N + D: Kurve pv.

Nitr. + L_W + L_N + D: Kurven nr und ps.

H_1 + L_W + L_N + D: Kurven nu und pu.

Funkt v. $T = 9{\cdot}6^{\circ}$.

Phasen: Nitr. + H_1 + H_x + L + D.

Zusammensetzung der Lösung: 18·3% $AgNO_3$, 78·1% Nitr.

Reaktion: H_1 + Nitr. $\rightleftarrows$ H_x + L.

Monovariante Systeme bei niedriger T:

H_1 + Nitr. + L + D: Kurve vp.

bei höherer T:

H_1 + H_x + L + D: Kurve vi.

Nitr. + H_x + L + D: „ vz.

Punkt ι. $T = \pm 26^{\circ}$.

Phasen: H_1 + H + Z_1 + L + D.

Zusammensetzung der Lösung: ± 36·5% $AgNO_3$, ± 60% Nitr.

Reaktion: H_1 + H_x $\rightleftarrows$ Z_1 + L.

Monovariante Systeme bei niedriger T:

H_1 + H_x + L + D: Kurve vi.

---

[1]) In dieser Kurve tritt ein Temperaturmaximum auf, durch g angegeben.

[2]) Dasselbe, angegeben durch l.

Bei höherer T:

$H_1 + Z_1 + L + D$: Kurve *ilh*[1]).

$H_x + Z_1 + L + D$: Kurve *imz*[1]).

Punkt *z*. $T = +15{\cdot}4^\circ$.

Phasen: $H_x + Z_1 +$ Nitr. $+ L + D$.

Die Zusammensetzung der Lösung *z* ist annähernd derjenigen von *x*, wobei eine sehr kleine Menge Wasser; genau ist sie jedoch nicht bekannt.

Die Reaktion ist wahrscheinlich:

$H_x + Z_1 +$ Nitr. $\rightleftarrows L$.

so dass bei höhern Temperaturen die folgenden monovarianten Systeme auftreten werden: $H_x + Z_1 + L + D$: Kurve *imz*.

Nitr. $+ Z_1 + L + D$: „ *xz*.

Nitr. $+ H_x + L + D$: „ *zv*.

Dieses letztere System geht von *z* aus nach höhern T., erreicht wahrscheinlich ein T.-Maximum, nur sehr wenig von *z* verschieden, und geht weiter nach niedrigern T.

Im folgenden gebe ich eine Zusammenstellung der verschiedenen monovarianten Systeme. Wenn in einem System ein Temperaturmaximum auftritt, so ist dieses in der fünften Reihe angegeben.

Die Quadrupelkurven der Fig. 3.

Kurve in Fig. 3	Phasen	Niedrigster Endpunkt	Höchster Endpunkt	Maximum
ab	Eis $+ AgNO_3 + L + D$	*b* $-7{\cdot}4^\circ$	*a* $-7{\cdot}3^\circ$	
bc	Eis $+ Z_4$ + „	*b* $-7{\cdot}3^\circ$	*c* $-5{\cdot}1^\circ$	
ce	Eis $+ Z_2$ + „	*c* $-5{\cdot}1^\circ$	*e* $-2{\cdot}0^\circ$	
eh	Eis $+ Z_1$ + „	*e* $-2{\cdot}0^\circ$	*h* $-1{\cdot}5^\circ$	
hgk	Eis $+ H_1$ + „	*k* $-1{\cdot}8^\circ$	*h* $-1{\cdot}5^\circ$	*g* $-1{\cdot}2^\circ$
kq	Eis + Nitr. + „	*k* $-1{\cdot}8^\circ$	*q* $-1{\cdot}2^\circ$	
bd	$AgNO_3 + Z_4$ + „	*b* $-7{\cdot}4^\circ$	[2])	
cf	$Z_4 + Z_2$ + „	*c* $-5{\cdot}1^\circ$	[2])	
ey	$Z_2 + Z_1$ + „	*e* $-2{\cdot}0^\circ$	*y* $76{\cdot}3^\circ$	
hli	$H_1 + Z_1$ + „	*h* $-1{\cdot}5^\circ$	*i* $+26^\circ$	*l* $+31{\cdot}3^\circ$
nu und *pu*	$H_1 + L_W + L_N + D$	*n*, *p* 0°	*u* $+11^\circ$ [3])	
nr und *ps*	Nitr. $+ L_W + L_N + D$	*n*, *p* 0°	*r*, *s* $18{\cdot}5^\circ$	
pv	H_1 + Nitr. $+ L + D$	*p* 0°	*v* $9{\cdot}6^\circ$	
kn	H_1 + Nitr. $+ L + D$	*k* $-1{\cdot}8^\circ$	*n* 0°	
vz	Nitr. $+ H_x$ + „	*v* $9{\cdot}6^\circ$	*z* $+15{\cdot}4^\circ$?	?
vi	$H_1 + H_x$ + „	*v* $9{\cdot}6^\circ$	*i* $+26^\circ$	
zmi	$H_x + Z_1$ + „	*z* $+15{\cdot}4^\circ$	*i* $+26^\circ$	*m* $+27{\cdot}6^\circ$
zx	Nitr. $+ Z_1$ + „	*z* $+15{\cdot}4^\circ$	*x* $+15{\cdot}4^\circ$	

[1]) In den Systemen durch *ilh* und *imz* angegeben tritt ein Maximum der Temperatur auf.

[2]) Die Punkte *d* und *f* in Fig. 3 geben nicht die Endpunkte der Kurven *bd* und *cf* an, sondern die höchsten Temperaturen, wobei diese Gleichgewichte noch bestimmt sind.

[3]) Diese Temperatur ist, wie wir weiter sehen werden, eine kritische

B. Genauere Betrachtung der Quadrupelkurven und der Quintupelpunkte.

Bei den Bestimmungen der Lösungen der Quadrupelkurven mit zwei festen Phasen müssen, wenn Gleichgewicht eingetreten ist, die beiden festen Phasen noch anwesend sein. Die beiden Phasen Eis und Nitril sind leicht zu erkennen; auch kann man leicht H_1 und H_x von den binären Verbindungen unterscheiden, da H_1 und H_x sich in eine Menge feiner Nadeln abscheiden. Schwierig ist es jedoch, H_1 von H_x zu unterscheiden und auch Z_1, Z_2, Z_4 und $AgNO_3$ voneinander.

Ich arbeitete darum in vielen Fällen auf folgende Weise. Es wurde so viel der beiden festen Phasen in eine Lösung gebracht, dass ich wohl annehmen dürfte, dass die Lösung sich mit den beiden Phasen sättigen könnte. Nachdem dies alles während einiger Stunden auf bestimmter Temperatur geschüttelt war, nahm ich einen Teil der Lösung und analysierte ihn.

Ein anderer Teil wurde auf eine neue Menge der beiden festen Phasen gebracht, welche vorher schon bis auf die bestimmte Temperatur erwärmt waren. Nachdem auch dieser einige Stunden geschüttelt war, analysierte ich wieder einen Teil der Lösung. Wenn diese beiden Analysen miteinander übereinstimmten, nahm ich an, dass Gleichgewicht mit den beiden festen Phasen eingetreten war.

Öfters auch, wenn die Zusammensetzung der beiden festen Phasen bekannt war, habe ich mich mit Hilfe der „Restmethode" überzeugt, dass beide noch übrig waren.

1. Das Gleichgewicht: $AgNO_3 + Z_4 + L + D$.

Tabelle 11.

Zusammensetzung der Lösung.
(Quadrupelkurve *bd* der Fig. 3).

	Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.
b	— 7·3— 7·4°	47·7	0·0008
	0	55·1	—
	9·6— 9·7	62·4	0·24
	12	64·8	0·34
	20	69·4	—
	20	—	0·305
	30	73·8	0·46
	39·8—40	77·8	0·67
	48·3—48·5	79·7	0·92
	58·1	81·9	1·44
	69·1	83·75	2·06

Wie aus der Tabelle und Figur 3 zu ersehen, liegt Punkt *b* ganz in der Nähe des Punktes *a*, da der Nitrilgehalt nur noch sehr klein

ist. Kurve *bd* liegt ganz in der Nähe der Seite *WAg*, da der Nitrilgehalt der Lösungen klein ist. Bei 69·1° enthält die Lösung jedoch schon 2·06% Nitril, und wie aus einigen rohen Bestimmungen folgt, wird der Gehalt an $AgNO_3$ bei höhern Temperaturen vielleicht ein Maximum erreichen. Kurve *bd* muss natürlich auf Seite *AgN* des Dreiecks enden, nämlich in dem Quadrupelpunkt: $AgNO_3 + Z_4 + L + D$ des binären Systems $AgNO_3$-Nitril, wobei die Lösung natürlich kein Wasser mehr enthält.

Insoweit die Kurve *bd* bestimmt ist, ist sie eine Schmelzkurve. Nehmen wir zwei Lösungen dieser Kurve, z. B. die Lösung bei 40° mit den beiden festen Phasen gesättigt, nämlich *L* (40°) und eine andere *L* (69°). Betrachten wir das Dreieck mit den Eckpunkten *Ag*, Z_4 und *L* (40°), so sieht man, dass *L* (69°) innerhalb dieses Dreiecks liegt, so dass diese letztere Lösung aus $AgNO_3$, Z_4 und *L* (40°) gebildet werden kann. Man hat also die Reaktion:

$$AgNO_3 + Z_4 + L(40^\circ) \rightarrow L(60^\circ).$$

Es lösen sich also bei Temperaturerhöhung die beiden festen Phasen in der Lösung; Kurve *bd* ist also eine Schmelzkurve.

2. Das Gleichgewicht $Z_4 + Z_2 + L + D$.

Tabelle 12.

Zusammensetzung der Lösungen.

(Quadrupelkurve *cf* der Fig. 3).

	Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.	Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.
c	— 5·1	17·4	—	12	31·5	2·68
	— 2	20·65	0·89	20	39·4	4·34
	0	21·15	1·03	20	37·7	4·34
	0	21·9	1·12	20	39·7	4·40
	6	26·2	1·62	30	51·8	8·64
	6	26.6	1·59	40·8	61·3	14·7
	10	29·3	2·10	50	65·9	18·4

Lösung *c* wird in Fig. 3 ganz in der Nähe der Seite *WAg* liegen müssen, da der Gehalt an Nitril nur sehr klein ist; bei — 2° fand ich nämlich nur noch 0·89% Nitril (Tabelle 12). Es muss diese Kurve natürlich auch wieder in einem Punkt auf Seite *AgN* enden, nämlich in dem Quadrupelpunkt, wo die beiden Verbindungen Z_4 und Z_2 miteinander und mit Lösung und Dampf im Gleichgewicht sein können.

Diese Kurve ist zum Teil Schmelz-, zum Teil Umwandlungskurve. Legen wir nämlich an diese Kurve eine Tangente, welche durch Z_2 geht; diese Tangente berührt Kurve *cf* in einem Punkt, welcher eine Lösung bei + 25° angibt; ich nenne diese *L* (25°). Nehmen wir eine Lösung niedriger Temperatur, z. B. *L* (20°), so liegt *L* (25°) innerhalb

des Dreiecks mit den Eckpunkten Z_4, Z_2 und L(20°), so dass wir erhalten: $Z_4 + Z_2 + L(20°) = L(25°)$. Bei Temperaturerhöhung unterhalb 25° lösen sich also die beiden festen Phasen.

Betrachten wir jetzt eine Lösung höherer Temperatur, z. B. L(41°); diese liegt nicht innerhalb des Dreiecks $Z_2 - Z_4 - L(25°)$ und L(25°) auch nicht innerhalb des Dreiecks $Z_2 - Z_4 - L(41°)$. Da die Geraden Z_4 L(41°) und Z_2 L(25°) einander schneiden, so kann $Z_4 + L(41°)$ aus $Z_2 + L(25°)$ gebildet werden. Bei Temperaturerhöhung findet also eine Reaktion statt, wie $Z_2 + L(25°) = Z_4 + L(41°)$. Es wird also Z_2 gelöst und Z_4 abgesetzt, so dass eine Umwandlung von Z_2 in Z_4 stattfindet. Der Teil der Kurve oberhalb 25° ist also eine Umwandlungskurve. Es schneidet Kurve *cf* die Gerade WZ_2; ich komme im folgenden hierauf noch zurück.

3. Das Gleichgewicht $Z_2 + Z_1 + L + D$.

Tabelle 13.

Zusammensetzung der Lösungen.
(Quadrupelkurve *ey* der Fig. 3.)

	Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.		Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.
e	— 2·0°	12·8	2·59		26·5°	50·6	20·5
e	— 2·0	12·8	2·69		33	56·1	24·8
	12·1	26·1	7·65		41·5	59·7	27·6
	20	40·2	14·6		50	62·0	29·6
	20	40·3	14·4		59·5	63·05	31·9
	26·5	50·8	20·6	*y*	76·3	± 63	± 37

Wie aus Fig. 3 zu sehen, fängt diese Kurve an in dem Quintupelpunkt *e* mit den Phasen: Eis $+ Z_2 + Z_1 + L + D$ und endet in dem Quadrupelpunkt *y* des binären Systems $AgNO_3$-Nitril. Bringt man durch Z_1 eine Tangente an diese Kurve, so gibt der Berührungspunkt eine Lösung von ± 26° an. Unterhalb dieser Temperatur ist die Kurve also eine Schmelz-, oberhalb dieser eine Umwandlungskurve. In der Nähe des Punktes *y* kann man an dieser Kurve eine horizontale Tangente anbringen; in diesem Punkt ist der Gehalt an $AgNO_3$ also ein Maximum. Es nimmt also bei Temperaturerhöhung in diesem Gleichgewicht der Gehalt an $AgNO_3$ der Lösungen erst zu, erreicht dann ein Maximum, um weiter ein wenig abzunehmen. Auf den Schnittpunkt dieser Kurve mit der geraden *WZ* komme ich weiter noch zurück.

(Siehe Tabelle 14 Seite 321.)

Es fängt also diese Quadrupelkurve bei — 1·5 in dem Quintupelpunkt *h* an; die Temperatur erreicht in dem Punkt *l* ein Maximum, und von hier aus geht die Kurve nach niedrigern Temperaturen, um

4. Das Gleichgewicht $Z_1 + H_1 + L + D$.

Tabelle 14.

Zusammensetzung der Lösungen.
(Quadrupelkurve *hli* der Fig. 3.)

	Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.		Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.
h	— 1·4—1·5°	9·13	4·04		25°	45·75	35·7
	0	10·2	4·49		25	45·9	36·0
	0·1	10·1	4·7		26·5	46·2	38·7
	5·9	14·3	7·07		31·0	44·1	47·0
	12·1	22·15	12·6	**l*	± 31·3	± 43	± 50
	20	40·9	27·9		29·7	39·7	54·6
	20	40·5	28·1		* 26·5	± 37	± 59·0
				**i*	± 26·0	± 36	± 60·0

* bedeutet, dass dieser Punkt nicht direkt bestimmt ist, sondern interpoliert.

in dem Quintupelpunkt *v* zu enden. Der Punkt *l*, wo die Maximumtemperatur auftritt, liegt auf der Geraden Z_1H_1. Schreinemakers[1]) hat abgeleitet, dass, wenn die Lösung und die beiden festen Phasen eine solche Zusammensetzung haben, dass eine dieser aus den beiden andern gebildet werden kann, die Temperatur bei konstantem Druck ein Maximum oder Minimum sein muss.

Man kann diese Kurve noch auf eine ganz andere Weise, als in Fig. 3, zeichnen. Man kann nämlich in einem Koordinatensystem sowohl den Gehalt an $AgNO_3$ wie den an Nitril als Funktion der Temperatur eintragen. Man sieht dann, dass die Maximaltemperatur annähernd 31·3° sein muss, und dass die hierzu gehörende Lösung annähernd eine Zusammensetzung haben muss, wie in der Tabelle angegeben.

Auch noch auf andere Weise fand ich diese Temperatur. Ich nahm eine annähernd gleiche Menge $AgNO_3$ und Nitril und fügte ein wenig Wasser hinzu. Nachdem durch Erwärmung alles gelöst war, liess ich abkühlen; erst erschien Z_1, und später fügte sich H_1 hinzu; es war jetzt ein Punkt der Quadrupelkurve erreicht. Bestimmt man, was zwar sehr schwierig geht, die Temperatur, wobei H_1 neben Z_1 auftritt, so hat man also eine Temperatur der Quadrupelkurven. Durch solche Versuche, nachdem jedesmal ein oder zwei Wassertropfen hinzugefügt waren, fand ich die folgenden Temperaturen:

28·1°, 30·1°, 30·8°, 31·0°, 31·3°, 31·25°, 31·1°, 30·8°,

so dass auch hieraus eine Maximaltemperatur von ± 31·3 erfolgt.

Bei diesen Versuchen war jedoch die Zusammensetzung der Verbindung H_1 noch unbekannt. Da jedoch in *l* ein Temperaturmaximum

[1]) Diese Zeitschr. **11**, 75 (1894).

auftrat, und die andere feste Phase Z_1 bekannt war, so könnte ich hieraus schliessen, dass die unbekannte Verbindung H_1 eine solche Zusammensetzung haben muss, dass sie durch einen Punkt der Geraden $Z_1 l$ angegeben wird. Wie wir weiter sehen werden, habe ich dieses benutzt bei der Bestimmung der Zusammensetzung von H_1.

Ebenso wie bei der vorigen Kurve ist es auch hier wieder leicht, einzusehen, dass diese Kurve zum Teil Schmelz-, zum Teil Umwandlungskurve ist. Punkt l gehört zu der Umwandlungskurve. Man hat nämlich die folgende Reaktion:

$$H_1 \rightarrow Z_1 + L.$$

Wenn man also die ternäre Verbindung H_1 erwärmt, so schmilzt sie nicht, sondern bei 31·3° wandelt sie sich um in die binäre Verbindung Z_1 und Lösung l.

Wie aus der Figur zu sehen, kann man an Kurve hli eine horizontale Tangente anbringen. In diesem Berührungspunkt ist der Gehalt an $AgNO_3$ also ein Maximum. Geht man also der Quadrupelkurve entlang, von h nach i, so nehmen anfangs die Temperatur und der Gehalt an $AgNO_3$ der Lösung zu. Erst erreicht der Gehalt an $AgNO_3$ ein Maximum; geht man weiter, so steigt die Temperatur noch bis in l; der Gehalt an $AgNO_3$ wird jedoch kleiner. In l erreicht die Temperatur ihren Maximalwert, und von l bis i nehmen beide, nämlich Temperatur und $AgNO_3$-Gehalt, ab.

Ich komme im folgenden noch auf den Schnittpunkt dieser Kurve mit der Geraden WH_1 zurück.

5. Die Gleichgewichte, wobei Eis auftritt.

Es treten in diesem System sechs monovariante Gleichgewichte auf, wobei eine der festen Phasen Eis ist. Es sind die folgenden Quadrupelkurven, welche auch in Fig. 3 angegeben sind.

1.	Kurve	ab	mit den	Phasen:	$AgNO_3$	+ Eis	+ L + D	
2.	„	bc	„	„	„	Z_4	+	„
3.	„	ce	„	„	„	Z_2	+	„
4.	„	eh	„	„	„	Z_1	+	„
5.	„	hgk	„	„	„	H_1	+	„
6.	„	kq	„	„	„	Nitr.	+	„

Die Lage dieser Kurve ist aus den folgenden Bestimmungen abzuleiten.

(Siehe Tabelle 15, Seite 323.)

Gehen wir in Fig. 3 von dem Quadrupelpunkt 9 des binären Systems Wasser—Nitril aus. In diesem Punkt hat man bei — 1·2° das invariante System: Nitril + Eis + L + D. Setzen wir jetzt etwas $AgNO_3$

Tabelle 15.

Zusammensetzung der Lösungen im Gleichgewicht mit Eis und einem andern Körper.

	Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.	Feste Phase neb. Eis
Quadrupelpunkt *a*	— 7·3°	47·1	0	$AgNO_3$
Quintupelpunkt *b*	— 7·4	47·7	0·0008	$AgNO_3 + Z_4$
„ *c*	— 5·1	17·4	* ± 0·5	$Z_4 + Z_2$
„ *e*	— 2·0	12·8	2·59—2·69	$Z_2 + Z_1$
„ *h*	— 1·5	9·13	4·04	$Z_1 + H_1$
auf Kurve *hgk*	— 1·5	9·03	3·85	H_1
„ „ „	— 1·2	3·78	5·33	H_1
Quintupelpunkt *k*	— 1·8	3·44	9·32	H_1 + Nitr.
Quadrupelpunkt *q*	— 1·2	0	5·49	Nitr.

hinzu; das invariante System wird also ein monovariantes, so dass es bei verschiedenen Temperaturen auftreten kann. Wie Schreinemakers[1]) abgeleitet hat, muss die Temperatur von *q* aus dann erniedrigt werden. Dieses ist auch der Fall, da *q* bei — 1·2° und *k* bei — 1·8° liegt. Durch Zusatz von $AgNO_3$ durchläuft man also die Kurve *qk* von *q* nach *k*, und die Temperatur ändert sich von — 1·2 bis — 1·8°. In *k* angelangt, tritt neben den beiden festen Phasen noch eine neue auf, nämlich H_1, so dass wir das invariante System:

$$\text{Nitril} + \text{Eis} + H_1 + L + D$$

erhalten. Da L_K (Lösung *k*) innerhalb des Dreiecks mit den Eckpunkten W, H_1 und Nitril liegt, so ist, abgesehen von der Dampfphase, die Reaktion in diesem Punkt:

$$\text{Nitril} + \text{Eis} + H_1 \rightleftarrows L_K.$$

Es gehen also von diesem Punkt aus ein monovariantes System ohne Eis, nämlich Nitr. $+ H_1 + L + D$ (Kurve *kn*) und zwei mit Eis nach höhern Temperaturen; es sind diese: Eis $+ H_1 + L + D$ (Kurve *kgh*) und Eis + Nitril $+ L + D$ (Kurve *qk*).

Von *k* ausgehend, kann man also die Kurve *kgh* durchlaufen. Anfangs fand ich von *k* aus eine Temperaturerhöhung, nämlich von — 1·8° bis — 1·2° (Punkt *g*); von *g* nach *h* fand ich wieder eine Temperaturerniedrigung bis — 1·5° (Punkt *h*). Es tritt in dem Gleichgewicht: Eis $+ H_1 + L + D$ also ein Temperaturmaximum auf bei der Lösung *g*. Als diese Versuche angestellt wurden, kannte ich die verschiedenen Verbindungen noch nicht. Ich konnte hieraus jedoch schon schliessen, dass H_1 eine Lage haben muss auf einer Geraden durch W und *g* gebracht. Vergleiche auch im vorigen die Lage von H_1 auf der Linie Z_1 *l*.)

[1]) Diese Zeitschr. 12, 73 (1894).

In h tritt ein neues invariantes System auf, nämlich ein Quintupelpunkt mit den Phasen:

$$\text{Eis} + Z_1 + H_1 + L + D.$$

Von diesem Punkt aus kann man wieder auf eine neue Eiskurve kommen, nämlich auf he, und die Temperatur nimmt von — 1·5° (h) bis — 2·0° (e) ab. Diese Kurve gibt die Lösungen an des Gleichgewichtes: Eis + Z_1 + L + D. In dem Punkt e tritt wieder ein neues System auf, nämlich:

$$\text{Eis} + Z_2 + Z_1 + L + D.$$

Geht man von e nach c der Kurve ec entlang, so sieht man, dass die Temperatur wieder von — 2·0° (e) bis — 5·1° (c) abnimmt. Es geht also das Gleichgewicht: Eis + Z_2 + L + D von e aus nach niedrigen Temperaturen. Dieses Gleichgewicht endet in c, wo wieder eine neue Eiskurve cb mit den Phasen: Eis + Z_4 + L + D auftritt, welche von c aus nach niedrigen Temperaturen geht, nämlich von — 5·1° bis — 7·4° in dem Punkt b. Zu diesem Punkt hat man das invariante System:

$$\text{Eis} + Z_4 + AgNO_3 + L + D,$$

und von hieraus geht die Eiskurve: Eis + $AgNO_3$ + L + D nach Punkt a bei — 7·3°.

Man kann also den verschiedenen Eiskurven entlang von Punkt a (auf Seite WAg) aus, in Punkt q (auf Seite W-Nitr.) kommen. Neben den Phasen: Eis + L + D hat man dann nacheinander die festen Phasen: $AgNO_3$ (auf ab), Z_4 (auf bc), Z_2 (auf ce), Z_1 (auf eh), H_1 (auf hgk) und Nitril (auf kq). Was die Temperaturen anbetrifft, von a bis b sieht man sie abnehmen, danach der Kurve $bcehg$ entlang steigen, bis sie in g ein Maximum erreicht; von g bis k nimmt sie wieder ab und steigt wieder von k bis q.

Wie Schreinemakers[1]) gezeigt hat, muss bei konstantem Druck die Maximumtemperatur, wenn sie überhaupt auftritt, dieser Kurven auf der Geraden liegen, welche den Eckpunkt W mit der andern Phase verbindet. So liegt denn auch die Maximaltemperatur der Kurve hgk auf der Geraden WH_1. Auf Kurve eh mit den festen Phasen Eis und Z_1 muss die Maximaltemperatur also in dem Durchschnitt dieser Kurve mit der Geraden WZ_1 liegen. Dieser Schnittpunkt gibt jedoch eine weniger stabile Phase an; er würde nur dann zu realisieren sein, wenn die Bildung der Verbindung H_1 nicht stattfand. Wie jedoch aus der Figur zu ersehen, nimmt der Kurve eh entlang die Temperatur von e nach h zu, was mit dem Vorigen aber in Übereinstimmung ist. So ist

[1]) Diese Zeitschr. **12**, 73 (1894).

es auch mit der Kurve *ce*, welche auf WZ_2 und mit Kurve *bc*, welche auf WZ_4 eine Maximumtemperatur haben muss.

6. Die Gleichgewichte mit zwei flüssigen Schichten.

In dem binären System Wasser — Nitril tritt bei 18·5° ein Quadrupelpunkt auf mit den Phasen: Nitr. $+ L_W + L_N + D$. In Fig. 3 ist L_W durch *r* und L_N durch *s* angegeben. Durch Hinzufügung von $AgNO_3$ entsteht das monovariante System: Nitr. $+ L_W + L_N + D$, das von 18·5° aus nach niedrigern Temperaturen geht. Dieses System ist in Fig. 3 durch zwei Kurven angegeben; die eine, nämlich *rn*, gibt die Zusammensetzungen der Lösungen L_W, die andere, nämlich *sp*, diejenige der Lösungen L_N an. Die Lage dieser Kurven ist aus Tabelle 16 abzuleiten.

Tabelle 16.

Zusammensetzung der Lösungen im System: Nitr. $+ L_W + L_N + D$.
(Die konjugierten Quadrupelkurven *rn* und *sp* der Fig. 3.)

		L_N			L_W		
	Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.	% *W*	% $AgNO_3$	% Nitr.	% *W*
s — r	18·5°	0	92·0	8·0	0	10·2	89·8
	11·8	4·79	85·6	9·61	2·035	11·6	86·4
	4	12·5	75·0	12·5	3·90	11·3	84·8
p — n	0	15·7	—	—	4·15	10·5	85·3
p — n	0	15·5	71·1	13·4	—	—	—

Geht man aber bei 18·5° von dem Quadrupelpunkt mit den Phasen Nitr. $+ L_W + L_N + D$ aus, so erhält man durch $AgNO_3$-Zusatz die Quadrupelkurve Nitr. $+ L_W + L_N + D$, welche nach niedrigern Temperaturen geht. Bei 0° fügt sich eine neue feste Phase dabei, und wir erhalten das invariante System:

$$\text{Nitr.} + H_1 + L_W + L_N + D.$$

In Fig. 3 ist L_W durch *n* und L_N durch *p* angegeben. Da *p* innerhalb des Dreiecks mit den Eckpunkten *n*, H_1 und Nitril liegt, so ist die Reaktion: $$H_1 + \text{Nitr.} + L_W \rightleftarrows L_N,$$ wobei wieder die Dampfphase ausser Beobachtung gelassen ist.

Von diesem Quintupelpunkt gehen also zwei Gleichgewichte mit zwei flüssigen Schichten aus, und zwar beide nach höhern Temperaturen. Das eine, nämlich Nitr. $+ L_W + L_N + D$, haben wir schon betrachtet, das andere ist $H_1 + L_W + L_N + D$, worin wir also ein Beispiel haben einer ternären Phase im Gleichgewicht mit zwei flüssigen Schichten.

Bei Temperaturerhöhung nähern sich die beiden Schichten einander mehr und mehr in ihrer Zusammensetzung, und bei $\pm$ 11° werden

sie identisch, so dass hier das Gleichgewicht verschwindet. Die kritische Lösung ist in Fig. 3 durch *u* angegeben. Es wird natürlich dieses Gleichgewicht wieder durch zwei konjugierte Quadrupelkurven in Fig. 3 angegeben; nämlich *nu*, welche die Lösungen L_W und *pu*, welche die Lösungen L_N angibt. Die Lage dieser Kurven erfolgt aus den Bestimmungen der Tabelle 17.

Tabelle 17.
Zusammensetzung der Lösungen in dem Gleichgewicht $H_1 + L_W + L_N + D$.
(Die konjugierten Quadrupelkurven *nu* und *pu* der Fig. 3.)

		L_N		L_W	
	Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.	% $AgNO_3$	% Nitr.
$p - n$	0°	15·5	71·1	4·15	10·5
	4°	18·5	65·2	6·0	13·3
	9°	21·4		11·5	21·3

Kritische Temp. $= \pm 11°$. Krit. Lösung *u* $\pm 18\%$ $AgNO_3$, $\pm 35\%$ Nitril.

Geht man also von dem invarianten System Nitr. $+ L_W + L_N + D$ bei 18·5° aus, so erhält man bei $AgNO_3$-Zusatz erst Temperaturerniedrigung bis 0°, wobei die feste Phase noch immer Nitril bleibt; danach tritt statt des Nitrils eine ternäre feste Phase auf, nämlich H_1, und die Temperatur steigt bis zu der kritischen Temperatur $\pm 11°$, wobei das Gleichgewicht verschwindet.

Wenn wir die Temperatur, wobei in einem binären System zwei flüssige Schichten mit einer Komponente im Gleichgewicht sind, eine Umwandlungstemperatur nennen, so sieht man aus dem Vorigen, dass die Umwandlungstemperatur in dem binären System Wasser — Nitril durch $AgNO_3$-Zusatz erniedrigt wird.

Lorentz[1]) und Schreinemakers[2]) haben den Einfluss von Fremdkörpern auf die Umwandlungstemperatur vom theoretischen Standpunkt erforscht.

Sei T die Temperatur, wobei die Komponente A mit den Schichten L_1 und L_2 im Gleichgewicht ist.

Sei die Zusammensetzung der Schicht L_1:

1 Mol. B, x_1 Mol. A, y_1 Mol. C,

und der Schicht L_2:

1 Mol. B, x_2 Mol. A, y_2 Mol. C.

Wenn der Druck konstant gehalten wurde, so fanden sie:

$$\frac{dT}{dy_1} = \frac{RT^2}{Q}\left(1 - \frac{y_2}{y_1}\right),$$

¹) Diese Zeitschr. **25**, 332 (1998). ²) Diese Zeitschr. **25**, 331 (1898).

welche Formel für sehr kleine Werte von y_1 und y_2 gilt. Es ist R die Gaskonstante und Q die Wärme, welche absorbiert wird bei der Reaktion:

$$L_1 + (x_2 - x_1)\,\text{Mol.}\,A = L_2,$$

wenn der neue Komponent C noch nicht dabei ist, und worin für L_1 und L_2 eine solche Menge beider Schichten genommen wird, dass in beiden 1 Mol. B auftritt.

Nehmen wir an $x_2 > x_1$, so ist Q positiv. Diese Annahme bedeutet aber, dass L_2 die Schicht ist, welche am meisten den festen Komponenten enthält.

Ist nun: $y_1 > y_2$ so folgt: $\frac{dT}{dy_1} > 0$,

ist jedoch: $y_2 > y_1$ so folgt: $\frac{dT}{dy_1} < 0$,

oder: Die Umwandlungstemperatur eines binären Systems wird durch Zusatz einer neuen Komponente erhöht, wenn diese löslicher ist in der verdünnten Schicht, und erniedrigt, wenn diese löslicher ist in der konzentrierten Schicht.

Um eine qualitative Prüfung dieser Formel zu haben, berechnen wir y_1 und y_2 mit Hilfe der Tabelle 17; y_1 gibt an, wieviel Moleküle $AgNO_3$ auf 1 Mol. Wasser in der Schicht L_W vorkommen; y_2 ist das nämliche für die Schicht L_N.

Man findet:

Temp.	x_2	y_1
11·8	0·053	0·0025
4°	0·106	0·0049

Es ist also $y_2 > y_1$, so dass die Umwandlungstemperatur erniedrigt werden muss; dies ist denn auch beobachtet.

7. Das Gleichgewicht Nitr. + H_1 + L + D.

Im vorigen haben wir gesehen, dass in k bei $-1·8°$ ein invariantes System mit den Phasen Eis + Nitr. + H_1 + L + D auftritt. Von diesem Punkt aus geht das Gleichgewicht Nitr. + H_1 + L + D nach höhern Temperaturen, um jedoch bei 0° schon in einem neuen Quintupelpunkt zu enden. Dieses Gleichgewicht ist in der Fig. 3 durch Kurve kn angegeben.

Bei 0° tritt nun eine neue Schicht auf, nämlich p; nennen wir die Schicht n wieder L_W und die Schicht p L_N, so hat man das invariante System: Nitr. + H_1 + L_W + L_N + D,

in welchem die Reaktion:

$$H_1 + \text{Nitr.} + L_W \rightleftarrows L_N$$

stattfindet.

Unterhalb dieser Temperatur hat man also:

$H_1 + \text{Nitr.} + L_W + D$, nämlich: Kurve ***kn***,

oberhalb dieser:

$H_1 + \text{Nitr.} + L_n + D$, nämlich: Kurve ***pv***.

Diese beiden Systeme unterscheiden sich nur darin voneinander, dass im erstern wässrige, also nitrilärmere Lösungen auftreten; im zweiten hat man jedoch nitrilreichere Lösungen.

Das Gleichgewicht Nitr. $+ H_1 + L + D$ wird also durch zwei Kurven angegeben, die ganz voneinander getrennt liegen, nämlich ***kn*** und ***pv***. Geht man von ***k*** bei — 1·8° aus, so kommt man bei 0° in ***n***; Punkt ***p*** liegt jedoch auch bei 0°, und Kurve ***pv*** entlang kommt man bei 9·6° in ***v***.

Das Gleichgewicht besteht also bei allen Temperaturen zwischen — 1·8 und 9·6°, nämlich die beiden Grenztemperaturen; was die Lösungen anbetrifft, besteht jedoch eine Diskontinuität, da man nicht einer ununterbrochenen Reihe von Lösungen entlang von ***k*** in ***v*** kommen kann. Man muss nämlich von Lösung ***n*** auf ***p*** überspringen. Es gelten diese Betrachtungen natürlich nur insoweit, als wir die stabilen Gleichgewichte betrachten; denn Kurve ***kn*** und ***vp*** setzen sich noch weiter fort, wobei sie jedoch weniger stabile Zustände angeben. In folgender Tabelle gebe ich einige Bestimmungen dieser Kurven.

Tabelle 18.

Zusammensetzung der Lösungen in dem Gleichgewicht: Nitr. $+ H_1 + L + D$.
(Die Quadrupelkurven *kn* und *pv* der Fig. 3.)

	L_W			L_N	
Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.		% $AgNO_3$	% Nitr.
k — 1·8°	3·44	9·32			
n 0°	4·15	10·5	*p*	15·5	71·1
4°				15·3	77·0
9·6°			*v*	18·3	78·1

8. Die Gleichgewichte: Nitr. $+ H_x + L + D$, $H_1 + H_x + L + D$, $H_x + Z_1 + L + D$, $Z_1 + \text{Nitr.} + L + D$.

Bei den Bestimmungen dieser Gleichgewichte treten Schwierigkeiten auf, welche ich nach Abhandlung der Isothermen näher bespreche. Ich gebe hier nur allein die Tabellen, in welcher * wieder angibt, dass die Zusammensetzung nicht direkt bestimmt ist.

Tabelle 19.

Zusammensetzung der Lösungen in dem Gleichgewicht Nitr. $+ H_x + L + D$.
(Die Quadrupelkurve vz der Fig. 3.)

		Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.	% Wasser
	v	9·6°	18·3	78·1	3·6
*		12·1	± 19·5	± 77·8	2·7
*	z	± 15·4	± 23·5	± 76·5	nur sehr wenig

Tabelle 20.

Zusammensetzung der Lösungen in dem Gleichgewicht $Z_1 +$ Nitr. $+ L + D$.
(Die Quadrupelkurve zv der Fig. 3.)

		Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.	% Wasser
*	z	± 15·4°	± 23·5	± 76·5	nur sehr wenig
*	x	± 15·4°	± 23·5	± 76·5	0

Tabelle 21.

Zusammensetzung der Lösungen in dem Gleichgewicht $H_1 + H_x + L + D$.
(Quadrupelkurve vi der Fig. 3.)

		Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.
	v	9·6°	18·3	78·1
		12·1	20·9	75·8
*		20·0	± 31·0	± 66·5
*	ι	± 26·0	± 60·0	± 36·0

Tabelle 22.

Zusammensetzung der Lösungen in dem Gleichgewicht $H_2 + Z_1 + L + D$.
(Quadrupelkurve ιz der Fig. 3.)

		Temp.	% $AgNO_3$	% Nitr.
*	z	± 15·4°	± 23·5	± 76·5
*		20	± 27·2	± 72·3
*		26·5	± 31·9	± 66·8
*	Max.	± 27·6	± 34·0	± 64·0
*		26·5	± 36·0	± 61·0
*	ι	± 26·0	± 60·0	± 36·0

V. Die Isothermen.

Nachdem wir im vorigen die in- und monovarianten Systeme betrachtet haben, werden wir jetzt die divarianten Systeme nehmen. Da wir drei Komponenten haben, so müssen in diesem Falle drei Phasen miteinander im Gleichgewicht sein. Unter den möglichen Fällen nehme ich die Gleichgewichte:

Fest $+ L + D$, nämlich die Kegelkurven,

und: $L_1 + L_2 + D$, nämlich die Konnodalkurven.

Nehmen wir als Beispiel die Isotherme von 12°, und nehmen wir erst die Seite $Ag - N$ des Dreiecks der Fig. 3.

Punkt x ist der eutektische Punkt; er gibt die niedrigste Temperatur an, bei welcher in diesem binären Gleichgewicht Lösung auftreten kann. Es gehört also kein Punkt dieser Seite zu der Isotherme von 12°. Auf Kurve vz, welche zwischen 9·6 und 15·4° besteht, hat man jedoch eine Lösung, welche bei 12° mit festen Phasen im Gleichgewicht sein kann. In der Figur ist diese Lösung angegeben durch den langen Punkt der Kurve vz, wobei 12° stehen. Es ist diese Lösung eine des Gleichgewichts Nitr. $+ H_x + L + D$; man kann diesen Punkt also als den Schnittpunkt zweier Kegelkurven betrachten, eine mit den Phasen Nitr. $+ L + D$, und die andere mit den Phasen $H_x + L + D$.

Auf Kurve ps, welche bei allen Temperaturen zwischen 0 und 18·5° besteht, hat man wieder eine Lösung bei 12°, auf dieser Kurve auch durch 12° angegeben. Es ist dies eine Lösung des Gleichgewichts Nitr. $+ L_W + L_N + D$; sie ist also auch als eine der Kegelkurve Nitr. $+ L + D$ zu betrachten.

Zwischen den beiden Lösungen von 12° auf Kurve ps und Kurve vz hat man also eine ganze Reihe von Lösungen, welche bei 12° mit festem Nitril und mit Dampf im Gleichgewicht sein können, also ein Zweig der Isotherme von 12° mit Nitril als feste Phase. Ebenso findet man, dass sich, wie in der Fig. 3 angegeben, zwischen den Kurven vz und vi ein Zweig der Isotherme von 12° mit H_x als feste Phase befinden muss.

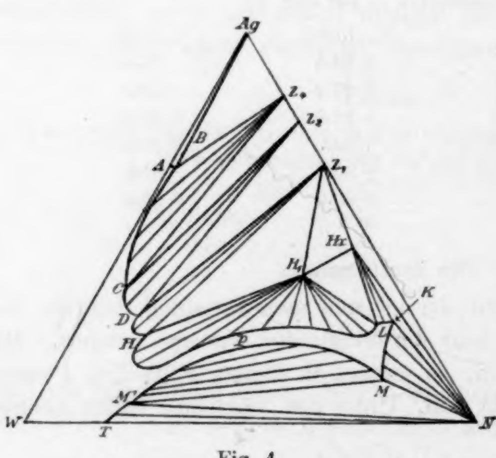


Fig. 4.

Es ist in Fig. 3 die vollständige Isotherme für 12° gezeichnet, und man findet, dass die verschiedenen Zweige Lösungen angeben nacheinander im Gleichgewicht mit den festen Phasen Nitr., H_x, H_1, Z_1, Z_2, Z_4 und $AgNO_3$. Auch tritt noch eine Konnodalkurve auf, welche ebenfalls in der Figur angegeben ist.

In Fig. 4 habe ich diese Isotherme auch schematisch gezeichnet; um anzugeben, dass die Lösungen der Kurve MK mit Nitril in Gleichgewicht sind, habe ich einige Punkte dieser Kurve mit Punkt N verbunden. Man hat also die folgenden Gleichgewichte bei 12°.

1. Lösungen der Kurve *TM'* im Gleichgewicht mit Nitr. + *D*.
2. Lösungen der Kurve *M'p* im Gleichgewicht mit Lösungen der Kurve *Mp*. Die miteinander verbundenen Punkte sind konjugierte Punkte, *p* ist die kritische Phase bei 12°.
3. Lösungen der Kurve *MK* in Gleichgewicht mit Nitr. + *D*.
4. „ „ „ *Kl* „ „ „ $H_x + D$.
5. „ „ „ *lH* „ „ „ $H_1 + D$.
6. „ „ „ *HD* „ „ „ $Z_1 + D$.
7. „ „ „ *DC* „ „ „ $Z_2 + D$.
8. „ „ „ *CB* „ „ „ $Z_4 + D$.
9. „ „ „ *BA* „ „ „ $AgNO_3 + D$.

Das ganze Dreieck ist jetzt in verschiedene Felder verteilt. Das Feld *WABCDHlKMpM'T* gibt homogene ungesättigte Lösungen an. Wenn wir die Dampfphase vernachlässigen, so werden Lösungen innerhalb:

des Sektors *NTM'* sich trennen in Nitr. und eine Lösung der Kurve *TM'*
„ „ *NMK* „ „ „ „ „ „ „ „ „ *MK*
„ „ H_xlK „ „ „ H_x „ „ „ „ „ *Kl*
„ „ H_1lH „ „ „ H_1 „ „ „ „ „ *lH*

und so weiter.

Lösungen innerhalb des Segments *M'pM* trennen sich in zwei flüssige Schichten, von welchen die eine auf Kurve *M'p* und die andere auf Kurve *Mp* dargestellt ist.

Weiter treten noch verschiedene Dreiphasendreiecke auf. Erst haben wir eine, welche zwei flüssige Schichten im Gleichgewicht mit einer festen Phase angibt, nämlich das Dreieck *NM'M*; also die beiden Schichten *M* und *M'* im Gleichgewicht mit festem Nitril.

Weiter haben wir verschiedene Dreiphasendreiecke, welche Gleichgewichte von einer Lösung mit zwei festen Phasen angeben.

So gibt das das Dreieck H_xNK das Gleichgew. H_x + Nitr. + L_K an,
„ „ H_xH_1l „ „ $H_x + H_1 + L_l$
„ „ H_1Z_1H „ „ $H_1 + Z_1 + L_H$
„ „ Z_1Z_2D „ „ $Z_1 + Z_2 + L_D$
„ „ Z_2Z_4C „ „ $Z_2 + Z_4 + L_C$
und: „ „ Z_4AgB „ „ $Z_4 + AgNO_3 + L_B$.

Die andern Dreiecke geben Komplexe dreier festen Phasen an, nämlich Z_1H_xN den Komplex $Z_1 + H_x$ + Nitril und $Z_1H_1H_x$ den Komplex $Z_1 + H_x + H_1$.

Die Lage der verschiedenen Kurven ist aus Tabelle 23 abzuleiten, welche die Zusammensetzungen von Lösungen der Isotherme angibt.

Tabelle 23.

Die Isotherme von 12°.

Nr.	% $AgNO_3$	% Nitr.	Feste Phase	Punkte in Fig. 4
1.	21·42	76·6	Nitr. jedoch metastabil	
2.	18·8	78·1	Nitr.	
3.[1]	± 19·5	± 77·8	Nitr. + H_x	K
4.	19·9	76·8	H_x	
5.	20·9	75·8	$H_x + H_1$	L
6.	18·9	75·4	H_1	
7.	22·7	62·0	H_1	
8.	23·9	48·5	H_1	
9.	21·2	38·1	H_1	
10.	17·75	30·0	H_1	
11.	15·6	25·0	H_1	
12.	11·0	14·0	H_1	
13.	12·1	11·3	H_1	auf der Geraden H_1W
14.	21·7	11·1	H_1	
15.	22·15	12·6	$H_1 + Z_1$	
16.	22·1	9·4	Z_1	
17.	25·35	7·32	Z_1	
18.	26·1—26·4	7·65—7·69	$Z_1 + Z_2$	D
19.	1·15	10·2	Nitr.	Zweig TM'
20.	0	± 8·0	Nitr.	T

Die Konnodalkurve.

Nr.	L_N % $AgNO_3$	L_N % Nitr.	L_W % $AgNO_3$	L_W % Nitr.	
1.	4·79	85·6	2·03	11·6	M und M'
2.	6·30	83·2	2·19	11·5	
3.	19·8	49·5	11·75	23·6	

Wie man aus Tabelle 23 sieht, habe ich die Zusammensetzung verschiedener Lösungen, im Gleichgewicht mit H_1, bestimmt. Hieraus folgt für diesen Teil der Isotherme eine Form wie durch HL angegeben. Wie man sieht, ist diese Kurve in der Nähe von H und L nach unten konvex, dazwischen jedoch konkav. Dies hat seinen Grund darin, dass in p ein Faltenpunkt auftritt.

Im vorigen haben wir gesehen, dass der Zweig der Isotherme mit den Phasen Nitr. + L + D sich zwischen zwei Punkten, der eine auf Kure ps (Fig. 3), der andere auf Kurve vz, ausbreitet. Es ist nun leicht einzusehen, dass innerhalb des Teils $NxzvpsN$ als feste Phase immer Nitril mit Lösung und Dampf im Gleichgewicht sein kann. Innerhalb des Teils $pvilhgknup$ ist es die feste Phase H_1.

[1] Dieser Punkt ist bestimmt als Schnittpunkt der beiden Zweige KM (bekannt aus Nr. 1 und 2) und KL (bekannt aus Nr. 4 und 5).

In Fig. 5 habe ich Fig. 3 schematisch wiederholt; ich habe jedoch die Quadrupelkurven allein abgebildet und die Isothermen also fortgelassen. Wie man sieht, ist die Ebene des Dreiecks in verschiedene Felder geteilt. Es bedeutet hierin H_1 wieder den Punkt, welcher die Zusammensetzung dieser Verbindung angibt; (H_1) bedeutet jedoch, dass in diesem Feld H_1 die feste Phase ist.

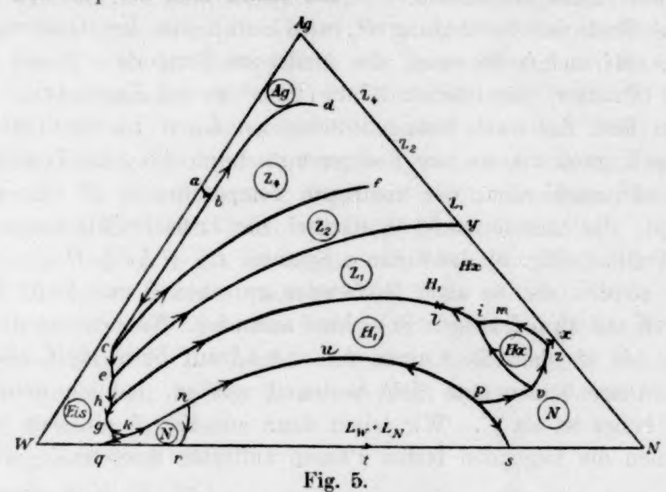


Fig. 5.

Wie man sieht, ist die ganze Ebene in zehn Felder geteilt, welche voneinander durch die Quadrupelkurven getrennt sind. Da Kurve *pv* die beiden Felder (H_1) und (N) voneinander trennt, so hat man hierauf das Gleichgewicht $H_1 +$ Nitr. $+ L + D$; auf Kurve *vz* muss also das Gleichgewicht $H_x +$ Nitr. $+ L + D$ auftreten u. s. w. In dem durch die Kurven *rn, nup* und *ps* begrenzten Feld tritt keine feste Phase auf; es ist hier das Entmischungsfeld, worin zwei flüssige Schichten auftreten, nämlich $L_W + L_N$. Es muss also auf *rn* und *ps* das Gleichgewicht Nitr. $+ L_W + L_N + D$ auftreten, und auf *nu* und *pu*:

$$H_1 + L_W + L_N + D.$$

Wie man aus der Fig. 5 sieht, besteht für jeden Komponenten und jede Verbindung nur ein einziges Feld, ausserhalb jedoch für Nitril. Es kann dieses in zwei ganz voneinander getrennten Feldern auftreten; das eine liegt in der Nähe des Eckpunkts N, das andere wird durch die Kurven *qk*, *kn*, *nr* und die Gerade *rq* umschlossen.

Denkt man sich in Fig. 5 bei den Buchstaben die Temperaturen der Fig. 3 eingetragen, so sieht man leicht, zwischen welchen Temperaturgrenzen die Komponenten und Verbindungen auftreten können.

Nehmen wir z. B. die Verbindung Z_1. Das Feld, worin diese Ver-

bindung auftritt, wird umschlossen durch die Quadrupelkurven *xz, zmi, ılh, he, ey* und die Tripelkurve *yx*. Die niedrigste Temperatur dieses Feldes wird durch Punkt *e* angegeben, nämlich — 2° (siehe Fig. 3); die höchste Temperatur durch Punkt *y*, nämlich 76·3°. Es wird also auf jeder Isotherme zwischen — 2 und 76·3° ein Zweig mit Z_1 als feste Phase auftreten müssen.

Das Feld der Verbindung H_z wird durch die drei Quadrupelkurven *vz, zmi* und *iv* begrenzt; die niedrigste Temperatur dieses Feldes ist 9·6° (Punkt *v*); die höchste 27·6° (Punkt *m* auf Kurve *iz*).

Das Feld der zwei flüssigen Schichten $L_W + L_N$ wird durch die Quadrupelkurven *rn*, *nu*, *uv* und *ps* und durch die zwei Tripelkurven *rt* und *st* umschlossen; die niedrigste Temperatur ist 0° (die Punkte *n* und *p*); die höchste ist 56·5°, nämlich die kritische Mischungstemperatur (Punkt *t*, Fig. 5) des binären Systems $L_W + L_N + D$.

Es werden also in allen Isothermen zwischen 0 und 56·5° Konnodalkurven mit zwei flüssigen Schichten auftreten. Nennen wir die Temperatur, bei welchen die Kurven *bd* und *cf* auf Seite *AgN* enden *d'* und *f'*. Diese beiden sind nicht bestimmt worden, und ich nehme an, dass *d'* höher ist als *f'*. Wir leiten dann aus Fig. 5 ab, dass in den Isothermen die folgenden festen Phasen auftreten werden:

$AgNO_3$	zwischen	— 7·4°	(Punkt *b*)	und	± 200°	(Punkt *Ag*)
Eis	„	— 7·4°	(„ *b*)	„	0°	(„ *W*)
Nitril (des einen Feldes)	„	— 0°	(„ *p*)	„	55·3°	(„ *N*)
Nitril (des andern Feldes)	„	— 1·8°	(„ *k*)	„	18·5°	(„ *r*)
Z_4	„	— 7·4°	(„ *b*)	„	*d'*	
Z_2	„	— 5·1°	(„ *c*)	„	*f'*	
Z_1	„	— 2·0°	(„ *e*)	„	76·3°	(„ *y*)
H_1	„	— 1·8°	(„ *k*)	„	31·3°	(„ *l*)
H_z	„	9·6°	(„ *v*)	„	27·6°	(„ *m*)

und weiter zwei flüssige Schichten:

L_W und L_N	zwischen	0	(Punkt *n* und *p*)		56·5°	(„ *t*)

Wie aus dem Vorigen folgt, müssen die Isothermen ganz anders werden, je nachdem die Temperatur eine andere wird. Nimmt man z. B. 12°, so sieht man aus dem Vorigen, dass als feste Phase alle Komponenten und Verbindungen ausserhalb des Eises, das nur zwischen — 7·4 und 0° besteht, auftreten können, und auch die zwei flüssigen Schichten; man erhält dann eine Isotherme wie in Fig. 4 angegeben. Erhöht man die Temperatur bis oberhalb 18·5°, z. B. bis 20°, so verschwindet eine der Komponenten, nämlich das Nitril des Feldes *qknr*; das Nitril im andern Felde bleibt jedoch.

Es treten also in allen Isothermen zwischen 9·6 und 18·5° alle Komponenten (ausserhalb des Eises) und alle Verbindungen und die beiden Schichten auf. Man denke jedoch nicht, dass diese Isotherme alle den gleichen Typus haben werden. Wie aus Fig. 3 und 5 erhellt, besteht ein Typus, wie in Fig 4, nur zwischen 15·4° (Punkt *z*) und 11° (Punkt *u*); bei 15·4 zum Beispiel werden die beiden Kurven *MK* und *LK* der Fig. 4 in einem Punkt auf Seite *AgN* enden, nämlich Punkt *x* der Fig. 3. Es ist dann jedoch ein neuer Zweig mit Z_1 als feste Phase dazugekommen, wie z. B. aus der Isotherme von 20° (welche ich noch bespreche) zu sehen ist. Wie man also sieht, wird es sehr viele Isothermen geben, und werden die Typen ganz andere, je nach der Temperatur. In diesem Auszug kann ich nicht alle diese Formen besprechen, und ich werde mich auf einige beschränken.

Nehmen wir z. B. die Isotherme von 20°. Bei dieser Temperatur können alle festen Phasen, ausserhalb des Eises und des Nitrils im Feld *qknr* auftreten, auch sind zwei flüssige Schichten möglich. Wie leicht einzusehen, wird die Isotherme eine Form haben wie in Fig. 6 schematisch gezeichnet; in Fig. 3 ist ein Teil dieser Isotherme in seiner wahren Form angegeben.

Vergleicht man die Isotherme von 12 und von 20° miteinander, so sieht man, dass in Fig. 4 die Verbindung Z_1 nur mit den Lösungen der Kurve *DH* im Gleichgewicht sein kann. In Fig. 6 sind jedoch noch andere Lösungen dazu gekommen; man hat hier nämlich nicht allein die Lösungen der Kurve *DH*, sondern noch diejenige der Kurve *KM*, welche mit Z_1 im Gleichgewicht sein können. Umgekehrt hat man in Fig. 4 zwei Reihen von Lösungen, welche mit festem Nitril im Gleichgewicht sein können, nämlich *KM* und *MT*; in Fig. 6 ist es nur eine, nämlich *TS*.

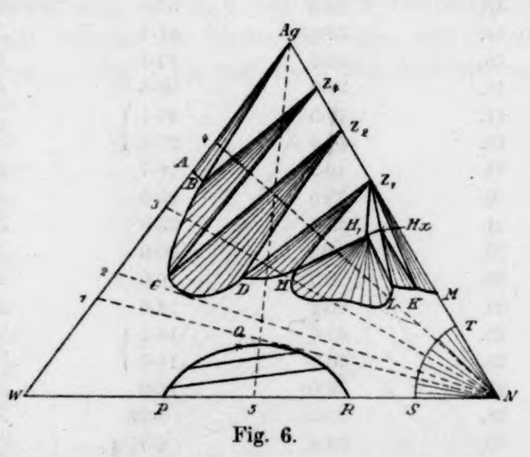


Fig. 6.

Auch was die Lage der Binodalkurve anbetrifft, besteht ein grosser Unterschied. In Fig. 6 endet diese nämlich in zwei Punkten, *P* und *R* auf Seite *WN*; in Fig. 4 jedoch endet sie, in soweit wir nur stabilere

Zustände betrachten, in M' und M. Hieraus folgt dann auch, dass bei 12° zwei flüssige Schichten mit festem Nitril im Gleichgewicht sein können, und dass dies bei 20° nicht mehr möglich ist.

Die Lage verschiedener Kurven ist aus den Bestimmungen, welche in Tabelle 24 mitgeteilt sind, abzuleiten.

Tabelle 24.

Die Isotherme von 20°.

Nr.	% $AgNO_3$	% Nitr.	Feste Phase	In Fig. 6
*1.	± 27	± 73	Z_1	Punkt M
2.	27·2	72·3	$Z_1 + H_x$	„ K
3.	29·7	68·5	H_x	Kurve LK
*4.	± 31·0	± 66·5	H_x	Punkt L
5.	27·0	68·3	H_1	Kurve LH
6.	26·3	67·1	H_1	„
7.	26·7	65·8	H_1	„
8.	27·35	64·1	H_1	„
9.	27·85	62·4	H_1	„
10.	28·3	60·8	H_1	„
11.	31·6	48·6	H_1	„
12.	32·1	46·8	H_1	„
13.	32·5	37·9	H_1	„
14.	33·0	31·4	H_1	„
15.	32·9	31·1	H_1	„
16.	37·9	28·8	H_1	„
17.	40·5	28·1	$H_1 + Z_1$	Punkt H
18.	40·9	27·9		
19.	40·2	26·7	Z_1	Kurve HD
20.	39·8	25·9	Z_1	„
21.	39·6	25·9	Z_1	„
22.	37·5	20·6	Z_1	„
23.	38·0	16·0	Z_1	„
24.	40·2	14·6	Z_1	„
25.	40·3	14·4	$Z_1 + Z_2$	Punkt C
26.	40·3	14·6		
27.	36·0	12·0	Z_2	Kurve DC
28.	35·5	8·34	Z_2	„
29.	39·4	4·34	$Z_2 + Z_4$	Punkt C
30.	39·7	4·34		
31.	69·4	0·304	$Z_4 + AgNO_3$	Punkt B

Die Binodalkure dieser Isotherme ist nicht bestimmt. Bei andern Temperaturen bekommen die Isothermen wieder eine andere Gestalt. Nehmen wir eine Temperatur zwischen 0 und 9·6°. Es müssen dann, wie aus der Übersicht folgt, alle möglichen festen Phasen ausserhalb Eis und H_x auftreten; auch zwei flüssige Schichten sind dann möglich.

Die Isotherme wird dann eine Form wie in Fig. 7 erhalten. Es gibt zwei Reihen von Lösungen, nämlich die Kurve *TM'* und *MQ*, welche mit festem Nitril, und ebenso zwei Reihen von Lösungen, nämlich der Kurven *HS* und *S'Q*, welche mit H_1 im Gleichgewicht sein können. Die Binodalkurve hat eine ganz andere Form, als in den Figuren 4 und 6. In diesen beiden Figuren tritt nämlich in der Binodalkurve ein Faltenpunkt auf; dies ist in Figur 7 nicht mehr der Fall; die Fortsetzung der Binodalkurve gibt nämlich nur weniger stabile Lösungen an, so dass die kritische Lösung nicht zu erhalten ist. In Fig. 6 können die beiden Schichten nicht mit einer festen Phase im Gleichgewicht sein; in Fig. 4, welche für Temperaturen zwsichen 15·4 und 11° gilt, können die beiden Schichten mit festem Nitril im Gleichgewicht sein; in Fig. 7 hat man zwei flüssige Schichten, nämlich *S* und *S'*, welche mit H_1, und zwei andern, nämlich *M* und *M'*, welche mit Nitril im Gleichgewicht sein können.

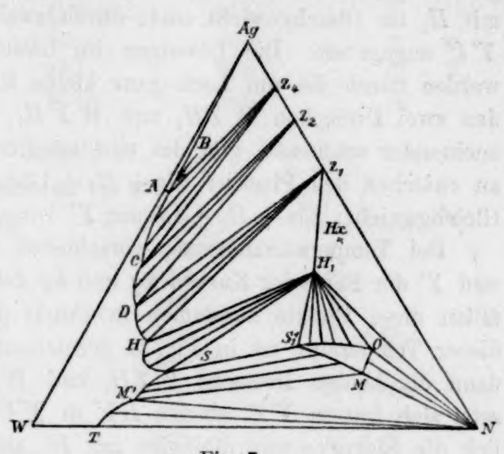


Fig. 7.

Schliesslich will ich noch eine Isotherme zeichnen, wobei auch Eis als feste Phase auftritt. Wir müssen also eine Temperatur unterhalb 0° nehmen. Von den verschiedenen Typen nehme ich eine zwischen — 1·2 und — 1·8°, welche in Fig. 8 abgebildet ist. Bei dieser Temperatur können alle festen Phasen, ausserhalb H_x, auftreten; zwei flüssige Schichten sind jedoch nicht mehr möglich. Wie aus Fig. 8 zu sehen,

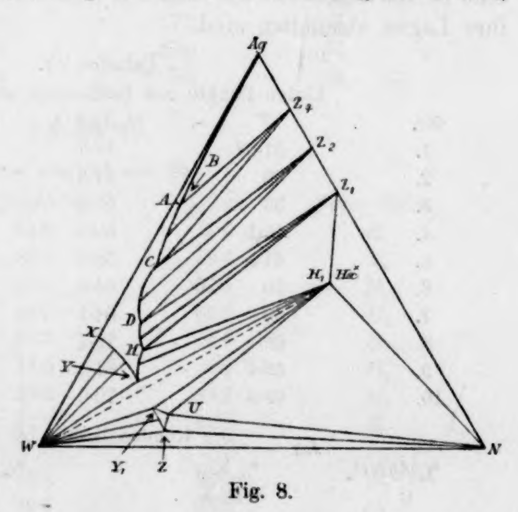


Fig. 8.

besteht das ungesättigte Feld aus zwei voneinander getrennten Teilen; das eine ist $XYHDCBA$, das andere wird durch die Kurven $Y'Z$, ZU und UY' umschlossen. Die Eiskurve besteht aus zwei voneinander getrennten Teilen XY und $Y'Z$; ebenso werden die Lösungen, welche mit H_1 im Gleichgewicht sind, durch zwei Kurven, nämlich HY und $Y'U$ angegeben. Die Lösungen im Gleichgewicht mit festem Nitril werden durch die um noch ganz kleine Kurve ZU angegeben. Von den zwei Dreiecken WYH_1 und $WY'H_1$, welche mit der Seite WH_1 aneinander schliessen, gibt das eine nämlich WYH_1 ein Gleichgewicht an zwischen den Phasen: Eis + H_1 + Lösung Y; das andere stellt das Gleichgewicht: Eis + H_1 + Lösung Y' vor.

Bei Temperaturänderung verschieben sich die beiden Punkte Y und Y' der Fig. 8 der Kurven hg und kg der Fig. 3 entlang. Bei —1·2° fallen diese Punkte zusammen in Punkt g der Fig. 3; die Eiskurve dieser Temperatur ist in Fig. 3 gezeichnet. In Fig. 8 verschwinden dann die beiden Dreiecke WYH_1 und $WY'H_1$, und die Kurve XY setzt sich fort in $Y'Z$; ebenso HY in $Y'U$. Die beiden Kurven, nämlich die Eiskurve und diejenige mit H_1 als feste Phase berühren einander dann in einem Punkt auf der Geraden WH_1.

Weitere Formen der Isothermen werde ich hier nicht mehr besprechen; einige dieser findet man noch in Fig. 3 abgebildet, und ich teile in den folgenden Tabellen nur noch die Bestimmungen mit, woraus ihre Lagen abzuleiten sind.

Tabelle 25.

Einige Punkte von Isothermen oberhalb 31·3°.

Nr.	T	% $AgNO_3$	% Nitr.	Feste Phase
1.	31·5°	45·6	44·9	Z_1
2.	33	47·8	42·3	Z_1
3.	33	55·9	24·3	Z_2
4.	40·1	60·4	17·8	Z_2
5.	41·5	59·5	28·5	Z_1
6.	50	64·6	21·5	Z_2
7.	50	64·1	23·0	Z_2
8.	69·1	72·1	9·5	Z_4
9.	69·4	64·05	33·2	Z_2
10.	69·5	70·0	20·9	Z_4

Die Konnodalkurve bei 35°.

L_N		L_W	
% $AgNO_3$	% Nitr.	% $AgNO_3$	% Nitr.
0	± 87·5	0	± 15·8
4·14	74·1	2·53	21·7
8·14	62·2	5·79	32·3

In Fig. 3 ist diese Konnodalkurve angegeben.

Tabelle 26.

Einige Punkte von Isothermen zwischen 31·0° und 29·7°.

Nr.	T	% $AgNO_3$	% Nitr.	Feste Phase
1.	30·9°	37·1	59·8	Z_1
2.	30·8	41·9	52·4	Z_1
3.	31·0	44·1	47·0	$Z_1 + H_1$
4.	29·7	39·7	54·6	$Z_1 + H_1$
5.	29·5	40·25	51·55	H_1

Tabelle 27.

Isotherme bei 26·5°.

Nr.	% $AgNO_3$	% Nitr.	Feste Phase
* 1.	± 37·5	± 72·5	Z_1
2.	31·9	66·8	$Z_1 + H_x$
3.	34·8	62·7	H_1
* 4.	± 36·0	± 61·0	$Z_1 + H_x$
5.	36·9	60·0	Z_1
* 6.	± 37·0	± 39·0	$Z_1 + H_1$
7.	42·1	42·3	H_1
8.	46·2	38·7	$Z_1 + H_1$
9.	47·1	32·6	Z_1
10.	47·8	30·25	Z_1
11.	47·25	28·8	Z_1
12.	48·0	24·0	Z_1
13.	50·8	20·6	$Z_1 + Z_2$
14.	48·9	17·3	Z_2
17.	50·8	10·5	Z_2
*18.	± 47·5	± 7·3	$Z_2 + Z_4$

Tabelle 28.

Isotherme von 26° und 25°.

T	Nr.	% $AgNO_3$	% Nitr.	Feste Phase
26°	1.	43·6	37·6	H_1
	2.	35·9	59·6	H_1
	3.	34·5	57·4	H_1
25°	4.	32·8	62·2	H_1
	5.	35·7	51·8	H_1
	6.	37·9	46·7	H_1
	7.	39·6	43·1	H_1
	8.	41·9	40·8	H_1
	9.	42·0	40·9	H_1
	10.	42·1	40·3	H_1
	11.	42·6	38·8	H_1
	12.	42·4	37·5	H_1
	13.	46·4	35·7	Z_1
	14.	42·9	10·1	Z_2

Tabelle 29.

Isotherme von 0°.

% $AgNO_3$	% Nitr.	Feste Phase
55·1	—	$Z_4 + AgNO_3$
52·0	0·001	Z_4
38·1	0·23	Z_4
24·7	0·45	Z_4
23·1	0·83	Z_4
21·9	1·12	$Z_4 + Z_2$
16·75	1·50	Z_2
+ 14·3	+ 3·4	$Z_2 + Z_1$
10·1	4·70	$Z_1 + H_1$
5·2	4·76	H_1
4·15	10·5	H_1 + Nitr.

VI. Eigenschaften der binären Verbindungen.

In Kapitel II habe ich die Analyse dieser Verbindungen besprochen; nachdem wir im vorigen das ternäre System betrachtet haben, können wir jetzt die Eigenschaften daraus ableiten.

Betrachten wir dazu die Fig. 3. Nehmen wir erst die Verbindung Z_1. Wenn wir diese Verbindung in Wasser lösen, so wird jede dieser Lösungen durch einen Punkt auf der Geraden WZ_1 angegeben. Die Löslichkeit dieser Verbindung in Wasser wird bei 12° also angegeben durch den Schnittpunkt dieser Geraden mit der Isotherme von 12° (siehe Fig. 3); bei 20° durch den Schnittpunkt mit der Isotherme von 20° u. s. w. Es liegt jedoch diese Gerade nicht ganz innerhalb des Feldes, worin Z_1 als feste Phase auftritt; dieses Feld wird nämlich durch die Gerade yc, eh, hli, imz, zx und die Gerade xy umschlossen (Fig. 3 und 5). Bewegen wir uns von W aus, der Geraden WZ_1 entlang, nach Z_1; wir betreten das Feld, wo Z_1 die feste Phase ist, in dem Schnittpunkt dieser Geraden mit Kurve hli; dieser Punkt gibt eine Temperatur von + 3° an. Bewegen wir uns weiter nach Z_1, so verlassen wir das Feld in dem Schnittpunkt mit Kurve ey, also bei + 50°. Es wird also zwischen diesen beiden Temperaturen Z_1 ohne Zersetzung in Wasser löslich sein. Unterhalb 3° liegt die Gerade im Felde mit H_1 als feste Phase. Bringt man z. B. bei 0° Z_1 in Wasser, so wird dieses sich zuerst lösen, bis die Lösung die Zusammensetzung hat durch den Schnittpunkt WZ_1 mit der Isotherme von 0° angegeben. Bringt man noch mehr Z_1 dazu, so entsteht H_1 als feste Phase, und die Lösung verschiebt ihre Zusammensetzung der Isotherme von 0° entlang in der Richtung nach der Quadrupelkurve hli. Wenn der Schnittpunkt dieser Isotherme mit der Quadrupelkurve erreicht ist, so bleibt bei Zu-

satz von Z_1 dieses ungeändert, und man hat also $Z_1 + H_1 + L$. Unterhalb 3° wird Z_1 also durch Wasser zum Teil zersetzt unter Abscheidung von H_1.

Oberhalb 50° liegt die Gerade WZ_1 im Felde der Verbindung Z_2. Es wird also neben der festen Verbindung Z_1 dann noch Z_2 auftreten, wenn man oberhalb 50° eine genügende Menge Z_1 in Wasser bringt.

Wir erhalten also:

Zwischen 3 und 50° ist Z_1 ohne Zersetzung in Wasser löslich; unterhalb 3° zersetzt sich Z_1 unter Abscheidung von H_1; oberhalb 50° zersetzt sich Z_1 unter Abscheidung von Z_2. Bei der Darstellung der Verbindung Z_1 muss hierauf geachtet werden. Wägt man $AgNO_3$ und Nitril in solchem Verhältnis miteinander, wie sie in Z_1 auftreten, und fügt man Wasser zu, so wird nur zwischen 3 und 50° allein Z_1 als feste Phase auskristallisieren; unterhalb 3° setzt sich noch ein wenig H_1 dazu und oberhalb noch etwas Z_2. Auch darf man also Z_1 nicht mit Wasser, kälter als 3°, auswaschen, und auch nicht mit Wasser, wärmer als 50°.

Betrachten wir jetzt Z_2. Die Gerade Z_2W liegt zum Teil in dem Felde, wo Z_2 als feste Phase auftritt; zum Teil liegt sie jedoch in den Feldern mit Z_1 und Z_4 als feste Phase. Der Schnittpunkt der Geraden mit Kurve *ey* liegt bei ± 2° und der mit Kurve *cf* bei ± 42° In ähnlicher Weise wie im vorigen erhalten wir:

Zwischen 2 und 42° ist Z_2 ohne Zersetzung in Wasser löslich. Unterhalb 2° zersetzt sich Z_2 unter Abscheidung von Z_1; oberhalb 42° zersetzt sich Z_2 unter Abscheidung von Z_4. Hieraus folgt wieder, dass man zwischen 2 und 42° bleiben muss, wenn man aus einer Lösung, welche Z_2 enthält, diese umkristallisieren will. Ich brachte einmal 8·17 g Z_2 in 0·55 ccm Wasser und erwärmte während 4 Stunden auf 69·5°. Es musste sich also Z_4 gebildet haben. Um diese zu analysieren brauchte ich die Methode von Schreinemakers, im vorigen beschrieben. Ich fand:

V		*R*		*S*
% $AgNO_3$	% Nitr.	% $AgNO_3$	% Nitr.	% $AgNO_3$
70·0	20·9	78·4	16·2	± 90·0

worin *V* die Zusammensetzung der Lösung, *R* die des Restes (Lösung + Kristalle) und *S* der hieraus berechnete Gehalt an $AgNO_3$ der Kristalle. Da Z_4 89·47% $AgNO_3$ enthält, so war Z_2 also in Z_4 umgewandelt.

Nehmen wir jetzt Z_4. Da Kurve *bd* nicht bis zum Ende fortgesetzt ist, so ist nicht sicher bekannt, ob sie die Gerade WZ_4 schneiden

wird. WZ_4 schneidet cf jedoch in einem Punkt bei 20°. Unterhalb 20° wird Z_4 also durch Wasser zersetzt, wobei sich ein wenig Z_2 bildet. Will man Z_4 also aus Wasser kristallisieren, so muss man bei Temperaturen oberhalb 20° arbeiten.

Nachdem ich aus dem Vorigen die Bedingungen kennen gelernt habe, welche inne gehalten werden müssen, um die reinen Verbindungen zu erhalten, war es nicht schwer, diese rein darzustellen und in so grossen Kristallen, dass sie auch kristallographisch untersucht werden könnten. Es wird hierüber durch einen andern berichtet werden. Die Analysen von den auf diese Weise bereiteten Kristallen sind in den Tabellen 4, 5 und 6 mitgeteilt.

VII. Gleichgewichte, bei welchen die Verbindung H_x auftritt.

Obgleich in Fig. 3 die Kurven, auf welchen H_x als feste Phase auftritt, angegeben sind, so habe ich in Fig. 9 noch eine schematische Darstellung gegeben. Fig. 9 gibt nur einen kleinen Teil der Fig. 3 an; die Quintupelpunkte u. s. w. dieser Figur sind durch die gleichen Buchstaben wie in Fig. 3 angegeben.

Die Schwierigkeiten, welche das Auftreten der Verbindung H_x zufolge hat, waren jedoch, dass der Verlauf der Kurven nicht ganz sicher erforscht werden konnte, ich gebe hier also nur ein Schema der Kurven, wie es jedoch sehr wahrscheinlich aus meinen Beobachtungen abzuleiten ist.

In Fig. 9 betrachten wir vier Felder, nämlich mit den festen Phasen H_1, H_x, Nitril und Z_1. H_x habe ich eine solche Zusammensetzung gegeben, dass der Punkt, welcher seine Zusammensetzung angibt, auf der Geraden WH_1 liegt (siehe auch Fig. 3). Auch habe ich einen Teil der Isotherme von 12° gezeichnet, nämlich die Zweige mit H_1, H_x und Nitril als feste Phase; auch ein Teil der Isotherme von 18° ist angegeben, nämlich die Zweige mit Nitril, Z_1, H_x und H_1 als feste Phase.

Nehmen wir erst einen binären, aus Nitril und $AgNO_3$ bestehenden Komplex, in Fig. 9 durch K angegeben. In diesem Punkt endet eine Isotherme, welche Temperatur ich T_K nennen werde; T_K ist natürlich höher als 18°. Erniedrigt man die Temperatur bis 18°, so wird K sich trennen in Lösung D und Z_1; bei Temperaturerniedrigung bis $\pm$ 15·4° entsteht Lösung x im Gleichgewicht mit Z_1. Wie wir im vorigen gesehen haben, (Kap. 3) habe ich dieses jedoch nicht gefunden; es hat seinen Grund in folgendem.

Da das Nitril immer noch etwas Wasser enthält, so wird der abgewogene Komplex nicht durch den Punkt *K*, sondern durch einen andern, *K'*, angegeben werden. Kühlt man jetzt ab, so wird sich erst Z_1 als feste Phase abscheiden; ist die Temperatur bis 18° gesunken, so wird die Zusammensetzung der Lösung durch Punkt *F* angegeben; bei weiterer Kühlung bewegt die Lösung sich der Kurve *Fz* entlang, und es tritt neben Z_1 die Verbindung H_x auf; bei der Temperatur der Lösung *z*, nämlich 15·4°, kommt noch als dritte feste Phase Nitril hinzu. Es ist dieses in Übereinstimmung mit den in Kap. 3 mitgeteilten Versuchen. Aus der binären, jedoch immer etwas Wasser enthaltenden Lösung, krystallisiert bei höhern Temperaturen Z_1, bei weiterer Abkühlung fügt sich H_x dazu, und die Temperatur sinkt bis 15·4°, nämlich die des Quintupelpunktes *z*.

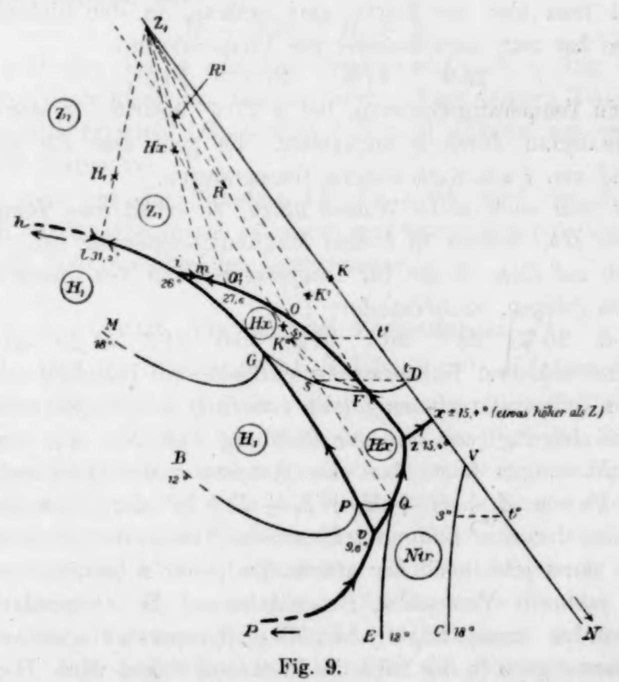


Fig. 9.

Wenn die binäre Lösung noch etwas mehr Wasser enthält, so kann sie im Felde der Verbindung H_x liegen. Dieses ist z. B. der Fall mit *K''*. Aus dieser Lösung kann nicht mehr Z_1 kristallisieren, sondern H_x. Bei 18° wird die Zusammensetzung der Lösung durch *s* angegeben, bei 12° durch *Q*, und es tritt dann noch als neue feste Phase Nitril auf. Bei weiterer Temperaturerniedrigung bewegt die Lö-

sung sich, der Kurve *zv* entlang, von *Q* nach *v*, und in *v* wird als dritte feste Phase H_1 auftreten.

Um einige Temperaturen der Kurve *zmi* zu bestimmen, arbeitete ich auf folgende Weise. Ich nahm eine Lösung von $AgNO_3$ und Nitril (enthaltend 65% Nitril) und fügte ein wenig Wasser hinzu. Erst kristallisierte Z_1 und danach, bei 26·9°, H_1. Nachdem noch ein wenig Wasser hinzugefügt worden war, kristallisierte nicht mehr Z_1, sondern H_x, so dass der Komplex durch einen Punkt, wie z. B. K'', innerhalb des Feldes H_x angegeben wird. Ich setzte dann $AgNO_3$ hinzu, so dass bei Kühlung wieder erst Z_1 und danach H_x auftrat; dies war der Fall bei einer höhern Temperatur als die erste, nämlich bei 27·6°. Jetzt fügte ich wieder ein wenig Wasser hinzu und fand 27·2°, nach weiterm Wasserzusatz 26·6°.

Geht man also der Kurve *zmi* entlang, in der Richtung von *z* nach *i*, so hat man nacheinander die Temperaturen:

26·9 27·6 27·2 25·6°,

so dass ein Temperaturmaximum bei ± 27·6° auftritt. In der Figur ist dieses Maximum durch *m* angegeben. Es geht also die Kurve *zmi* von *z* und von *i* aus nach höhern Temperaturen.

Fügt man noch mehr Wasser hinzu, so erhält man Temperaturen der Kurve *ılh*, welche in *l* eine Maximumtemperatur hat. Ich fand dann auch auf diese Weise für Temperaturen, an der linken Seite des Punktes *m* gelegen, nacheinander:

27·2 27·0 26·55 28·1 30·1 31·8 30·0 31·3 31·25 31·1 30·8°

Es trat also erst Temperaturerniedrigung ein (nämlich von *m* nach *i*), danach Temperaturerhöhung (von *i* nach *l*) und weiter wieder Temperaturerniedrigung (von *l* in der Richtung nach *h*). Aus einigen andern Bestimmungen folgt, dass die Temperatur des Quintupelpunkts *i* mit den Phasen $Z_1 + H_1 + H_x + L_i + D \pm 26°$ ist. Von der Kurve *zmi* ist also der eine Endpunkt *i* und das Temperaturmaximum *m* bekannt; es muss jetzt noch der andere Endpunkt *z* bestimmt werden.

Aus mehrern Versuchen, für welche auf die Originalarbeit verwiesen werden muss, folgte, dass diese Temperatur annähernd 15·4° ist, und dass *z* ganz in der Nähe des Punktes *x* liegen wird. Der Wassergehalt der Lösung *z* ist nämlich so klein, dass, wenn $AgNO_3$ und Nitril mit P_2O_5 getrocknet sind, noch immer statt des Punktes *x* der Punkt *z* erhalten wurde. Um Punkte der Kurve *zv* zu erhalten, bestimmte ich die Temperaturen, wobei in einigen Lösungen neben H_1 Nitril als feste Phase auftrat.

Ich fing an mit einer Lösung von 6·95 g Nitril und 2·18 g $AgNO_3$,

welche also immer noch etwas Wasser enthielt. Bei Abkühlung fand ich 15·4°, also Punkt *z* oder einen ganz in der Nähe desselben.

Nach Zusatz eines Tropfens Wasser fand ich	14·05°
noch eines Tropfens Wasser	13·6
noch zweier Tropfen Wasser	9·6
" " " "	9·5
" " " "	8·2

Bei der letztern Bestimmung waren nicht H_x und Nitril die festen Phasen, sondern H_1 und Nitril. Die Temperatur des Quintupelpunktes *v* wird also bei $\pm$ 9·6° liegen.

Eine Analyse bei 9·6° gab für die Zusammensetzung der Lösung 18·3% $AgNO_3$ und 78·1% Nitril und also 3·6% Wasser.

Der Punkt *v* liegt ein wenig an der linken Seite der Geraden NH_1, so dass die Reaktion ist:

$$H_1 + \text{Nitr.} \rightleftarrows H_x + L_v.$$

Es geht also von *v* aus das Gleichgewicht $H_1 + \text{Nitr.} + L + D$ (Kurve *vp*) nach niedrigen Temperaturen. Nach höhern Temperaturen geht das Gleichgewicht $H_x + \text{Nitr.} + L + D$ (Kurve *vz*) und $H_1 + H_x + L\,D$ (Kurve *vi*).

Wie man aus den Tabellen 19—21 sieht, sind die Zusammensetzungen der meisten dieser Lösungen nur durch Interpolation erhalten, nämlich als Schnittpunkte der Isothermen.

VIII. Die ternären Verbindungen.

A. Die Verbindung: $2\,C_2H_4(CN)_2.AgNO_3.H_2O$ oder H_1.

Kurve *hli*, Fig. 3, gibt das Gleichgewicht $H_1 + Z + L + D$ an. Lassen wir, wie auch bei den Bestimmungen der Fall war, die Dampfphase ausser Betrachtung, und nehmen wir allein das System $H_1 + Z + L$ bei konstantem Druck, so muss das Temperaturmaximum *l* dieser Kurve mit Z_1 und H_x auf einer Geraden liegen. Wenn man also die Lage der Punkte Z_1 und *l* kennt, so hat man eine Gerade, worauf die unbekannte Verbindung H_1 liegen muss. Die Lage des Punktes *l* ist bekannt; aus den Bestimmungen, Tab. 14, der Lösungen in dem Gleichgewicht $H_1 + Z_1 + L$ kann man nämlich die Zusammensetzung der Lösung bei der Maximaltemperatur interpolieren, und man findet annähernd $\pm$ 43% $AgNO_3$ und $\pm$ 50% Nitril.

Da wir also wissen, dass H_1 auf der bekannten Geraden $Z_1 l$ liegen muss, so haben wir nur noch eine andere Gerade zu suchen und den Schnittpunkt dieser beiden zu bestimmen. Man würde dazu die Gerade *Wg* brauchen können, denn auf Kurve *hgk* hat man das Gleichgewicht

H_1 + Eis + L, und g gibt die Lösung an bei der Maximaltemperatur dieses Systems. Da jedoch die Punkte W und g einander sehr nahe liegen, so würde ein kleiner Fehler von g einen grossen in der Bestimmung des Schnittpunktes zufolge haben. Ich nahm darum eine andere Gerade; nimmt man nämlich wieder eine Lösung im Gleichgemicht mit H_1 (also einen Punkt einer Isotherme), und analysiert man die Lösung (V) und den Rest (R), so kann man durch diese beiden Punkte eine Gerade bringen und den Schnittpunkt S' dieser mit Zl bestimmen. In Tabelle 30 sind diese Bestimmungen angegeben.

Tabelle 30.

Bestimmung der Zusammensetzung der Verbindung H_1 nach der Methode Schreinemakers

	V		R		S'		
T	% $AgNO_3$	% Nitr.	% $AgNO_3$	% Nitr.	% $AgNO_3$	% Nitr.	% H_2O
0°	5·205	4·76	17·1	16·0	48·7	46·0	5·3
12°	17·75	30·0	25·1	34·0	48·2	46·3	5·5
20°	32·5	37·9	36·0	39·9	47·3	46·9	5·8
26·5°	42·1	42·3	44·1	43·5	48·6	46·0	5·4

Bedenkt man, dass die unter S' angegebene Zusammensetzung der Verbindung H_1 nur annähernd richtig sei, und dass die Zusammensetzung $2\,C_2H_4(CN)_2.AgNO_3.H_2O$ erfordert 48·85% $AgNO_3$, 45·98% Nitril und 5·17% Wasser, so ist die Übereinstimmung wohl genügend.

Nachdem es mir gelungen war, die Verbindung H_1 rein darzustellen, fand ich bei Analyse

48·61% $AgNO_3$ 45·66% Nitril und 5·73% Wasser.

Geht man der Geraden WH_1 entlang von W nach H_1, so kommt man bei —1·2°, nämlich im Punkte g in das Feld, wo H_1 als feste Phase auftritt; bei + 30°, nämlich in dem Schnittpunkt dieser Geraden mit Kurve hli verlässt man das Feld wieder. Es wird also H_1 zwischen —1·2° und 30° ohne Zersetzung in Wasser löslich sein; nimmt man also $AgNO_3$ und Nitril in solchem Verhältnis, wie sie in H_1 auftreten, nämlich 2 Mol. Nitril, 1 Mol. $AgNO_3$, und löst man diese in Wasser, so wird unterhalb 30° die Verbindung H_1 rein auskristallisieren können.

Da zwischen 12° und 20°, siehe Fig. 3, die Löslichkeit von H_1 stark zunimmt, muss man, um eine gute Ausbeute zu erhalten, H_1 bei niedrigern Temperaturen auskristallisieren lassen. Während bei 20° die Lösung auf 100 Teilen noch 61 Teile der Verbindung enthält, enthält sie bei 0° jedoch nur noch 10 Teile.

B. Die Verbindung H_2.

Mit Hilfe der Methode Schreinemakers kann man bei dieser Verbindung keine guten Resultate erhalten. Nehmen wir nämlich

Fig. 3; wie man sieht, besteht die Verbindung nur in einem ganz kleinen Feld, durch die Kurve *vi, imz* und *zv* umschlossen; wendet man hier die Methode an, so bilden die zwei Geraden, deren Schnittpunkt man bestimmen muss, einen so kleinen Winkel, dass diese Bestimmung nicht ohne sehr grosse Fehler stattfinden kann.

Auch ist es mir nicht gelungen, diese Verbindung rein, ohne Mutterlauge zu erhalten; sie kristallisiert nämlich immer nur in sehr feinen Nadeln, während die Mutterlauge ziemlich dickflüssig ist, so dass es unmöglich ist, diese voneinander zu trennen.

Doch kann man auf andere Weise noch wohl etwas ableiten. Betrachten wir nämlich das Gleichgewicht: $Z_1 + H_x + L$ in Fig. 3 durch Kurve *ımz* angegeben. Auf dieser Kurve tritt in *m* ein Temperaturmaximum auf, so dass H_x auf der Geraden $Z_1 m$ liegen muss. Die Zusammensetzung der Lösung *m* ist annähernd 34% $AgNO_3$, 64% Nitril und 2% Wasser, so dass die Lage der Geraden $Z_1 m$ annähernd bekannt ist. Welcher Punkt dieser Geraden die Zusammensetzung angeben wird, ist jedoch unbekannt. Man kann jedoch noch ableiten, dass H_x zwischen den beiden Punkten Z_1 und *m* liegen muss; es folgt dieses nämlich aus dem Laufe der Isothermenzweige mit H_x als feste Phase.

Man hat jedoch noch einige Anhaltspunkte. Wenn ich nämlich H_1 im Exsikkator trocknete, verlor es die ersten Tage viel Wasser, danach nur noch sehr wenig. Es wurde nun dann noch die Zusammensetzung bestimmt, und ich fand: 50·69% $AgNO_3$, 47·32% Nitril und 1·99% Wasser. Wenn nun H_x eine Zusammensetzung hat, dass es in Fig. 3 durch einen Punkt zwischen Z_1 und H_x angegeben wurde, so musste bei dieser Wasserentziehung auch Lösung entstanden sein. Die Menge blieb jedoch ganz trocken. Es muss H_x also in Fig. 3 eine Lage haben zwischen H_x und *m*. Es kann natürlich auch der Punkt H_x sein, wie in der Figur angenommen, nämlich auf der Geraden WH_1. Wenn dies der Fall ist, so hat sich bei dem Trocknen im Exsikkator aus H_1 H_x gebildet, wenn die Verbindung H_x jedoch eine Lage hat zwischen H_x und *l*, so wird sich aus H_1 eine Gemenge von H_x und Z_1 gebildet haben. Die Zusammensetzung der Verbindung H_x bleibt also noch unbekannt. Berechnet man, welche Verbindungen eine Zusammensetzung haben, so dass sie annähernd durch Punkte auf $H_x m$ angegeben werden können, so findet man z. B.:

8 Nitril.4 $AgNO_3 . H_2O$ mit der Zusammensetzung:

50·82% $AgNO_3$, 47·83% Nitril und 1·35% H_2O

und 7 Nitril.2 $AgNO_3 . H_2O$ mit der Zusammensetzung:

37·12% $AgNO_3$, 61·13% Nitril und 1·75% H_2O.

Zwischen diesen beiden, welche die äussersten Grenzen bilden, hat man jedoch noch andere, so dass die Zusammensetzung von H_x noch unbekannt ist.

IX. Einige Ableitungen.

Bringen wir in Fig. 3 eine durch N gehende Gerade an, welche die Seite AgW des Dreiecks in einem Punkt schneidet. Alle Punkte dieser Geraden geben Lösungen an, in welchen das Verhältnis Wasser: $AgNO_3$ dasselbe ist. Geht man von der Lösung, durch einen Punkt auf Seite WAg angegeben, aus, und fügt man Nitril hinzu, so durchläuft die Lösung verschiedene Felder der Fig. 3, und es können dabei verschiedene Fälle auftreten. Halten wir die Temperatur konstant, z. B. auf 20°, so dass Fig. 6 diese Isotherme angibt. Gehen wir aus von einer wässrigen Lösung von $AgNO_3$, welche durch einen Punkt zwischen W und 1 angegeben wird, und fügen wir Nitril hinzu. Anfangs bleibt die Lösung noch homogen, bis sie das durch die Binodalkurve umschlossene heterogene Feld erreicht, und eine zweite Schicht auftritt. Nach weiterm Nitrilzusatz kommt man wieder in das homogene Feld, und endlich erhält man eine Lösung im Gleichgewicht mit Nitril; die Zusammensetzung der Lösung wird durch den Schnittpunkt der Geraden mit Kurve TS angegeben.

Geht man von einer Lösung zwischen 1 und 2 aus, und fügt man dann Nitril hinzu, so tritt keine Trennung in zwei Schichten mehr auf; die Lösung bleibt homogen, und wenn sie die Kurve TS erreicht hat, so wird das Nitril als feste Phase auftreten.

Nehmen wir jetzt eine wässrige $AgNO_3$-Lösung, welche nur ein wenig mehr $AgNO_3$ enthält als Lösung 2, so dass die nach N gehende Gerade Kurve CD in zwei Punkten schneidet. Bei Nitrilzusatz wird die Lösung erst noch ungesättigt bleiben, danach scheidet sich Z_2 aus, dessen Menge erst zunimmt; darauf verschwindet Z_2 wieder, und ist die Lösung von neuem ungesättigt geworden. Wenn man endlich so viel Nitril hinzugefügt hat, dass die Lösung Kurve TS erreicht, so wird es bei weiterm Zusatz als feste Phase bleiben.

Geht man von der binären Lösung 3 aus, und fügt man Nitril hinzu, so bleibt die Lösung auch anfangs noch ungesättigt. Danach setzt sich Z_4 ab, wenn die Lösung nämlich Kurve BC erreicht; bei weiterm Nitrilzusatz bleibt Z_4 die feste Phase, und die Lösung ändert ihre Zusammensetzung Kurve BC entlang in der Richtung nach C. In C angekommen, bildet sich neben Z_4 auch Z_2, und wenn der Komplex in den Schnittpunkt der Geraden $N3$ und CZ_2 gekommen ist, so ist alles Z_4

in Z_2 umgewandelt, während die Lösung jedoch noch durch C angegeben wird. Bedenkt man, dass die Gerade $3N$ auch noch die Sektoren Z_2CD, Z_1DH, H_1HL und NTS durchschneidet und auch noch das Dreieck Z_1Z_2D und noch zweimal das ungesättigte Feld, so erhält man das Folgende. Geht man von der binären Lösung 3 aus, und fügt man Nitril hinzu, so hat man nacheinander ungesättigte Lösung, Lösung $+ Z_4$, Umwandlung von Z_4 in Z_2, also Bildung des Gleichgewichtes Lösung $+ Z_2$, weitere Umwandlung von Z_2 in Z_1 und also das Auftreten des Gleichgewichtes Lösung $+ Z_1$, danach wieder Bildung einer ungesättigten Lösung, woraus sich weiter H_1 absetzt, dass noch mehr Nitrilzusatz wieder verschwindet, so dass zum dritten Male eine ungesättigte Lösung auftritt, welche endlich in eine mit Nitril gesättigten übergeht.

Wenn man eine mit $AgNO_3$ gesättigte Lösung, welche noch mit festem $AgNO_3$ im Gleichgewicht ist, nimmt, so wird der Komplex der Lösung und des festen $AgNO_3$ durch einen Punkt auf Seite $W — Ag$ zwischen A und Ag angegeben. Sei 4 dieser Punkt. Bei Nitrilzusatz durchläuft der Komplex die Gerade $4N$. Wie man in Fig. 4 sieht, durchschneidet diese Gerade die Sektoren $AgAB$, Z_4BC, Z_2CD, Z_1DH, H_1HL und NTS, auch die Dreiecke: $BAgZ_4$, CZ_4Z_2, DZ_2Z_1 und HZ_1H_1; zum Teil liegt die Gerade auch in dem ungesättigten Feld.

Fügt man diesem binären Komplex allmählich Nitril hinzu, so wird man also Lösungen erhalten, nacheinander im Gleichgewicht mit den festen Phasen: $AgNO_3$, $AgNO_3 + Z_4$, Z_4, $Z_4 + Z_2$, Z_2, $Z_2 + Z_1$, Z_1, $Z_1 + H_1$ und H_1. Danach tritt eine ungesättigte Lösung auf und endlich eine mit Nitril als feste Phase.

Wie nun aus Fig. 6 zu sehen, können auch noch andere Erscheinungen auftreten, wenn man nämlich den Punkt 4 eine andere Lage zwischen A und Ag gibt; wenn also die Menge des Silbernitrats, welche mit der Lösung A im Gleichgewicht ist, eine andere ist.

Im vorigen sind wir noch immer von einer binären, nur Wasser und $AgNO_3$ enthaltenden Lösung ausgegangen und haben Nitril hinzugefügt.

Gehen wir jetzt von einer binären nur Wasser und Nitril enthaltenden Lösung aus und fügen $AgNO_3$ hinzu. Je nach der Zusammensetzung der binären Lösung können viele Fälle auftreten. Ich werde nur einen Fall besprechen. Nehmen wir an, wir bringen Wasser und Nitril in solchem Verhältnis zu einander, dass diese Lösung durch Punkt 5 angegeben wird. Es wird jedoch bei 20° diese Lösung sich in zwei

Schichten trennen, deren Zusammensetzung durch P und R (Fig. 6) angegeben wird. Bei $AgNO_3$-Zusatz bleiben anfangs noch zwei Schichten bestehen, welche die Zusammensetzung der Binodalkurve entlang ändern; endlich verschwindet eine der Schichten, und man erhält eine ungesättigte Lösung, woraus sich bei weiterm $AgNO_3$-Zusatz die Verbindung Z_1 absetzt; danach erscheint auch Z_2, und Z_1 wird ganz in Z_2 umgewandelt, während die Zusammensetzung der Lösung durch D (Fig. 6) angegeben wird. Danach durchläuft die Lösung Kurve DC; in C angelangt, fängt Z_2 an, sich in Z_4 umzuwandeln. Nachdem alles Z_2 in Z_4 umgewandelt ist, durchläuft die Lösung Kurve CB, und wenn die Zusammensetzung durch B angegeben wird, so löst sich das hinzugefügte $AgNO_3$ nicht mehr, sondern es bleibt als feste Phase neben Z_4.

Man würde auch noch von einer binären, nur $AgNO_3$ und Nitril enthaltenden Lösung ausgehen können und Wasser hinzusetzen; ich werde diesen Fall jedoch dem Leser überlassen. Die vorigen Ableitungen gelten nur allein für Fig. 6, also für 20°. Nimmt man andere Temperaturen, so dass andere Isothermenformen auftreten, so hat man auch wieder andere Erscheinungen. Ich werde jedoch auch diese Fälle dem Leser überlassen.

In Fig. 6 schneidet die Gerade $3N$ die Kurve HL in zwei Punkten; nehmen wir den Schnittpunkt, welcher dem Punkt N am nächsten liegt. Eine Lösung durch diesen Punkt angegeben, kann bei 20° mit H_1 im Gleichgewicht sein. Erniedrigt man die Temperatur ein wenig, so breitet der Sektor H_1HL sich aus; die Lösung liegt also innerhalb des Sektors und scheidet etwas H_1 aus. Es wird dieses der Fall sein, wie klein die Temperaturerniedrigung auch ist.

Setzt man dieser Lösung noch etwas Nitril hinzu, so muss man die Temperatur noch etwas weiter erniedrigen, bevor sich H_1 absetzt.

Denken wir uns in Fig. 3 durch N eine Gerade angebracht, welche von der Isothermen von 12° den Zweig mit H_1 als feste Phase berührt. Für alle Punkte dieser Geraden ist natürlich wieder das Verhältnis Wasser $AgNO_3$ dasselbe, allein der Nitrilgehalt wird anders sein. Die Lösung, durch den Berührungspunkt angegeben, wird also bei 12° mit H_1 im Gleichgewicht sein können. Setzt man dieser Lösung etwas Nitril hinzu, so wird, wie aus Fig. 3. zu sehen, eine Isotherme niedriger Temperatur durch den neuen Punkt gehen, die neue Lösung wird also bei einer Temperatur unterhalb 12° mit H_1 im Gleichgewicht sein. Dasselbe wird auch der Fall sein, wenn die Lösung etwas weniger Nitril enthält, als mit dem Berührungspunkt übereinstimmt. Enthält die

Lösung noch weniger Nitril, so kann sie z. B. durch den Schnittpunkt dieser Geraden mit dem Zweig der Isotherme von 0°, wo Z_1 als feste Phase auftritt, angegeben werden. Es wird diese Lösung also bei 0° mit Z_1 im Gleichgewicht sein können.

Es folgt also: wenn man Lösungen nimmt, in welchen das Verhältnis Wasser : $AgNO_3$ dasselbe ist, so ist es von dem Nitrilgehalt abhängig, bei welcher Temperatur diese Lösung mit einer festen Phase im Gleichgewicht sein kann; auch wird hierdurch bestimmt, welche feste Phase auftreten wird.

Wenn man noch mehr Nitril hinzufügt, so wird die Lösung in das heterogene Feld kommen, und man wird also Lösungen erhalten, welche mit andern im Gleichgewicht sein können. Die betrachtete Gerade durchschneidet die Binodalkurve von 35° in zwei Punkten; es werden also zwei Lösungen auftreten, welche jede bei 35° mit einer andern im Gleichgewicht sein können. Eine Binodalkurve wird durch unsere Gerade berührt werden; es wird dieses der Fall sein bei einer Temperatur oberhalb 35°. Es wird diese Berührungstemperatur die höchste Temperatur sein, wobei noch Schichtenbildung eintreten kann, nämlich wenn wir die Lösungen unserer Geraden betrachten.

Im vorigen haben wir die durch N gehende Gerade die Isotherme von 12° in dem Zweig mit H_1 als feste Phase berühren lassen. Gibt man der durch N gehenden Geraden eine etwas andere Lage, so wird sie auch eine andere Isotherme und Binodalkurve berühren.

Die vorigen Betrachtungen habe ich auch experimentell bestätigt. Ich nahm nämlich eine wässrige $AgNO_3$-Lösung, welche 8·76% $AgNO_3$ enthielt. Wenn ich dieser Lösung so viel Nitril hinzufügte, dass sie im ganzen 10·5% Nitril enthielt, so setzte sich hieraus bei 8·7° die Verbindung H_1 ab, nämlich nur noch unendlich wenig von dieser Verbindung. Fügt man so viel Nitril hinzu, dass die Lösung im ganzen 29·9% Nitril enthält, so kann diese bei 33·3° mit einer andern Lösung im Gleichgewicht sein; es verschwindet nämlich bei dieser Temperatur bei Erwärmung die zweite Schicht, und bei Abkühlung erscheint sie bei dieser Temperatur wieder. Wenn die Lösung jedoch 91·35% Nitril enthält, so kann diese bei 17·6° mit Nitril im Gleichgewicht sein, da es bei dieser Temperatur beim Erwärmen verschwindet und beim Abkühlen wieder erscheint. In Tabelle 31 sind die Bestimmungen angegeben.

Es ist in dieser Tabelle unter Phase die Phase angegeben, welche mit der Lösung im Gleichgewicht sein kann. Es kann also eine Lösung, welche 16·4% Nitril enthält, bei 8·8° mit einer andern Lösung

im Gleichgewicht sein. Für eine Lösung, welche 14°/₀ Nitril enthält, habe ich zwei Bestimmungen angegeben. Es kann nämlich diese Lösung bei 1·35° mit einer andern im Gleichgewicht sein; dieses Gleichgewicht ist jedoch metastabil; bei 7·5° kann die Lösung mit H_1 in stabilem Gleichgewicht sein.

Tabelle 31.

Das Verhältnis $AgNO_3 : H_2O$ in den Lösungen ist 8·76 : 91·24.

Nr.	T	°/₀ Nitr.	Phase
1.	8·7°	10·5	H_1
2.	7·5	14·0	H_1
2'.	1·35	14·0	2. Lösung
3.	8·8	16·4	"
4.	16·4	19·4	"
5.	19·7	20·55	"
6.	33·3	29·9	"
7.	43·2	50·8	"
8.	45·15	63·1	"
9.	44·7	68·9	"
10.	39·6	78·75	"
11.	23·2	87·8	"
12.	17·6	91·35	Nitril
13.	19·7	92·9	"

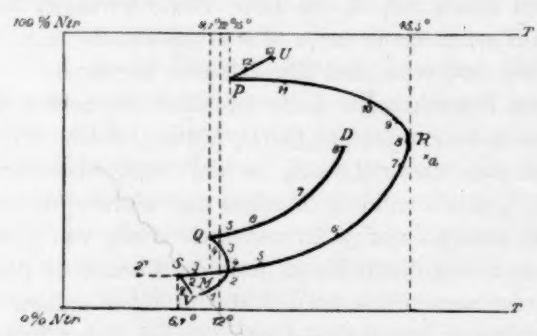


Fig. 10.

In Figur 10 sind die Bestimmungen der Tabelle 31 graphisch angegeben. Auf der horizontalen Achse ist die Temperatur, auf der vertikalen der Nitrilgehalt der Lösung eingetragen. Betrachten wir die Kurve *VSRPU*, welche die Gleichgewichte angibt. Kurve *VS* mit den Bestimmungen 1 und 2 gibt die Lösungen an, welche mit H_1 im Gleichgewicht sein können; Kurve *Pu* mit den Bestimmungen 12 und 13 gibt Lösungen an, welche mit festem Nltril im Gleichgewicht sein können. Die Bestimmungen 3 bis 11 werden durch die Kurve *SRP* angegeben;

jede Lösung dieser Kurve kann mit einer andern Lösung im Gleichgewicht sein. Punkt *R* entspricht der höchsten Temperatur, wobei noch zwei flüssige Schichten möglich sind; es ist diese $+45{\cdot}5^{\circ}$. Setzt man also einer wässrigen $AgNO_3$-Lösung, welche $8{\cdot}76\%$ $AgNO_3$ enthält, Nitril hinzu, so ist die höchste Temperatur, wobei noch zwei flüssige Schichten auftreten können, $45{\cdot}5^{\circ}$. In *S* schneiden die zwei Kurven *VS* und *PRS* einander. Dieser Schnittpunkt liegt bei $6{\cdot}7^{\circ}$ und gibt eine Lösung an, welche sowohl mit H_1 wie mit einer andern Schicht im Gleichgewicht sein kann. Punkt *S* gibt also bei $6{\cdot}7^{\circ}$ eine Lösung des Gleichgewichts $H_1 + L_W + L_N + D$ an, also der Kurve ***nu*** der Fig. 3. Punkt *P*, nämlich der Schnittpunkt der Kurve *SRP* und *UP*, gibt eine Lösung des Gleichgewichts Nitr. $+ L_W + L_N + D$ bei 15° an.

Ändert man die Zusammensetzung der binären Lösung von $AgNO_3$ in Wasser, so erhält die Gerade in Fig. 3 eine andere Lage, und die Kurven der Fig. 10 werden dann natürlich auch anders.

Man sieht in Fig. 10 noch die zwei Kurven *MQ* und *QD*. Ich erhielt diese, wenn ich von einer wässrigen $AgNO_3$-Lösung ausging, welche $17{\cdot}94\%$ Nitril enthielt. Die Bestimmungen sind jedoch nicht so weit fortgesetzt, dass auch die Gleichgewichte mit Nitril als feste Phase auftraten. Die Lage dieser Kurven *MQ* und *QD* ist aus Tabelle 32 abzuleiten.

Tabelle 32.

Das Verhältnis $AgNO_3 : H_2O$ in den Lösungen ist 17·94 : 82·06.

Nr.	*T*	% Nitril	Phase
1.	11·1°	9·5	fest
2.	16·0	15·8	„
3.	13·4	20·0	„
4.	11·65	22·4	„
5.	13·5	27·3	2. Lösung
6.	16·55	30·2	„
7.	25·5	38·75	„
8.	35·7	56·6	„

Aus Fig. 10 kann man natürlich wieder Punkte von Isothermen interpolieren; setzt man diese interpolierten Punkte in Fig. 3 aus, so sieht man, dass diese mit den durch die Analyse erhaltenen Isothermen genügend genau zusammenfallen.

Leiden, Anorg.-chem. Laboratorium der Universität.

Gleichgewichte der Eisenoxyde mit Kohlenoxyd und Kohlensäure.

Von

E. Baur und **A. Glaessner.**

(Mit 2 Figuren im Text.)

(Mitteilung aus dem anorganisch-chemischen Laboratorium der königl. technischen Hochschule München.)

Auf der Hauptversammlung deutscher Eisenhüttenleute zu Düsseldorf 1902 sprach Herr B. Osann[1]) über einige interessante Fälle von „Hängen" im Hochofen, welche er auf die Abscheidung grosser Mengen fein verteilten Kohlenpulvers zurückführte. Bei einer Temperatur von 400° (Maximum) soll dieser Kohlenstoff nach folgender Gleichung $2CO = C + CO_2$ entstehen.

Nun darf zwar behauptet werden, dass dieser Zerfall ein freiwillig verlaufender Vorgang ist. Er ist ein weiteres Beispiel für die Luthersche Regel[2]), wonach die mittlere Oxydationsstufe in die beiden äusseren zerfällt, wenn die mittlere zur höchsten schwerer zu oxydieren ist, als die niedrige zur mittlern Oxydationsstufe. Indessen wird dieser freiwillige Zerfall im Kohlenoxydgas für sich allein bei dieser Temperatur nicht beobachtet, dagegen ist er eine bekannte Erscheinung bei Gegenwart von Eisen[3]). Leitet man über Eisenpulver, dargestellt durch Reduktion von Eisenoxyd im Wasserstoffstrome, bei einer Temperatur von etwa 600° Kohlenoxyd, so beobachtet man eine beträchtliche Absorption von Gas, während sich auf dem Eisen reichlich Kohlenstoff abscheidet, wovon wir uns in Übereinstimmung mit Guntz[3]) überzeugen konnten. Die Reaktion verläuft gemäss der Gleichung:

$$Fe + CO = FeO + C. \qquad (1)$$

Nun folgen auf diese Reaktion zwei andere, nämlich die Einwirkung des gebildeten Eisenoxyduls und der Kohle auf Kohlenoxyd nach

---

[1]) Stahl und Eisen **22**, **258**.

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 488 (1900): **36**, 385 (1901); vgl. auch Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2², 538.

[3]) Vgl. Guntz, Bull. Soc. Chim. (3) **7**, 278. — Stammer, Pogg. Ann. **82**, 135.

den Gleichungen:

$$FeO + CO = Fe + CO_2 \qquad (2)$$

$$CO_2 + C \;= 2\,CO. \qquad (3)$$

Entspräche die Gleichung (2) einer vollständig verlaufenden Reaktion, so würde der Reaktionsmechanismus einer Übertragungskatalyse entsprechen. Da es jedoch zwischen den vier Stoffen der Gleichung (2) zu einem Gleichgewicht kommt, so hat man schliesslich im Reaktionsraum neben dem Kohlenstoff (1) noch zwei feste Phasen und eine gasförmige, und da die Zahl der Bestandteile drei beträgt, so hat man ein vollständiges Gleichgewicht, das bei gegebenem Gesamtdruck nur bei bestimmter Temperatur möglich ist. Überschreitet man dieselbe nach oben oder nach unten, so muss also eine Reaktion eintreten, welche zum Verschwinden einer der drei festen Phasen führt. Welche von denselben verschwinden wird, lässt sich a priori nicht angeben; es müssten dazu die Gleichgewichte der Reaktion (2 und 3) in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur bekannt sein. Dieses ist der Fall für die Gleichung (3) nach der Arbeit von Boudouard[1]), während für Gleichung (2) die entsprechenden Bestimmungen noch fehlen, abgesehen davon, dass nach Bodländer[2]) bei 900° ein Gleichgewicht zwischen *Fe* und *FeO* besteht, wenn in der Gasphase der Partialdruck des Kohlenoxyds doppelt so gross ist, wie der der Kohlensäure. Wir stellten uns nun die Aufgabe, das Gleichgewicht zwischen *FeO*, *Fe*, *CO* und CO_2 für eine Reihe von Temperaturen zu bestimmen.

Ferner besteht die Reaktion:

$$Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2, \qquad (4)$$

welche ebenfalls zu Gleichgewichten führt und mit dem Gleichgewicht (3) in Konkurrenz treten kann, wofür dieselbe Betrachtung wie oben gilt. Es war daher notwendig, zur Vervollständigung des Bildes auch dieses Gleichgewicht für eine Reihe von Temperaturen zu bestimmen.

Trägt man die Gleichgewichtskonzentration von Kohlenoxyd und Kohlensäure für die drei Gleichgewichte (2, 3, 4) in ein Koordinatensystem ein, als Funktion der Temperatur, so geben die Schnittpunkte der Kurven für (2 und 4) mit der Kurve für (3) diejenigen Temperaturen an, in denen drei feste Phasen miteinander verträglich sind.

Versuchsanordnung.

In einem aussen und innen glasierten Porzellanrohr *a* befindet sich die Substanz in einem Porzellanschiffchen *i*. Durch einen Kautschuk-

[1]) Bull. Soc. Chim. (3) **23**, 137. [2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 839.

schlauch *b* ist das Porzellanrohr mit einem Glasrohr verbunden; die Verbindungsstelle ist mit einem Quecksilbermuff *c* umgeben. An dem Glasrohr befinden sich zwei seitliche Ansätze *f* und *g*, in die die Drähte eines Thermoelementes eingeschmolzen waren, dessen Lötstelle *h* knapp vor dem Schiffchen lag. Das Glasrohr war an dem freien Ende *d* durch einen kurzen, dickwandigen Kautschukschlauch mit einer mit Quecksilber gefüllten Bürette verbunden; ebenso konnte *d* auch mit der Quecksilberluftpumpe oder dem Gasometer verbunden werden. Die Porzellanröhre war mit einem dünnen Platindrahte umwickelt, durch den der durch einen variablen Widerstand regulierte Strom der Lichtleitung geschickt werden konnte. Das Porzellanrohr befand sich in einer geeigneten,

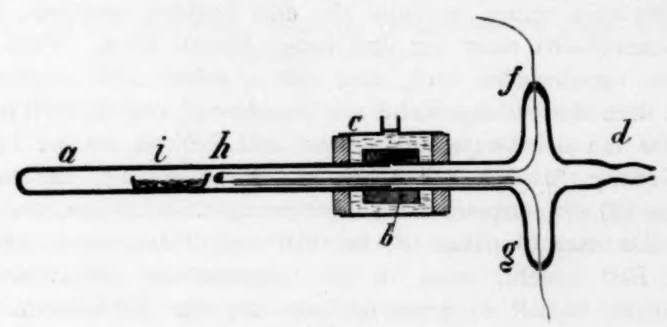


Fig. 1.

thermisch isolierenden Packung. Die Ausführung der Versuche geschah so, dass der Apparat zuerst luftleer gepumpt, sodann mit Kohlenoxydgas oder Kohlensäure gefüllt und schliesslich mit der Quecksilberbürette verbunden wurde. Nach Beendigung eines jeden Versuches wurde durch Senken des Standrohres der Bürette das Gas in dieselbe hereingesaugt und dann analysiert, wobei sowohl die Kohlensäure als das Kohlenoxyd bestimmt wurde. Das Kohlenoxyd wurde aus Ferrocyankalium und konzentrierter Schwefelsäure dargestellt und passierte bei Entnahme aus dem Gasometer zur Reinigung und Trocknung Waschflaschen gefüllt mit Kalilauge, Pyrogallol und Schwefelsäure; die Kohlensäure wurde in einem Kippschen Apparate entwickelt und mittels Natriumbikarbonatlösung von der eventuell mitgerissenen Salzsäure befreit und durch konzentrierte Schwefelsäure getrocknet.

1. Versuche mit Fe_3O_4 — FeO.

Das Schiffchen wurde mit ca. 2 g eines Gemenges von Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul beschickt, welches auf folgende Weise erhalten wurde. Aus reinem Eisenoxyd wurde durch Reduktion im

Wasserstoffstrome Eisen dargestellt und dieses durch Überleiten von Kohlensäure bei einer Temperatur von 600° in ein Gemenge von Fe_3O_4 und FeO verwandelt. Die Analyse wurde in der Weise ausgeführt, dass die Substanz im Kohlensäurestrome in Schwefelsäure 1 : 4 gelöst und durch Titration mit Kaliumpermanganatlösung zunächst das Eisenoxydul bestimmt wurde. Hierauf wurde die Lösung nach Storch[1]) mit Kupfer reduziert und wieder mit Kaliumpermanganatlösung titriert. Die Substanz enthielt 45·49% FeO, 54·51% Fe_2O_3, entsprechend 79·06% Fe_3O_4 und 20·94% FeO.

Der Apparat wurde, nachdem das Schiffchen und das Thermoelement in der aus Figur 1 ersichtlichen Weise eingeführt waren, luftleer gemacht und nun abwechselnd mit Kohlenoxyd oder Kohlensäure beschickt. Nach unten angegebenen Zeiten wurde das Gas herausgenommen und analysiert. Die erhaltenen Werte sind in folgender Tabelle angegeben.

Nr.	beschickt mit	Dauer	Temp.	% Gehalt an	
				CO_2	CO
1	CO	14h	600°	59·3	40·7
2	CO	15	590	54·7	45·3
3	CO_2	16	590	64·6	35·4
4	CO	24	590	58·4	41·6
5	CO	22	730	67·7	32·3
6	CO_2	22	730	68·1	31·9
7	CO	22	750	68·4	31·6
8	CO_2	22	610	64·9	35·1
9	CO	23	420	56·0	44·0
10	CO	47	350	65·6	34·4
11	CO_2	46	350	72·8	27·2
12	CO	53	350	64·0	36·0
13	CO	18	570	53·4	46·6
14	CO	19	680	60·5	39·5
15	CO_2	24	540	55·5	44·5
16	CO	21	630	57·5	42·5
17	CO_2	17	690	65·5	34·5
18	CO_2	17	670	67·0	33·0
19	CO_2	24	410	58·5	41·5
20	CO	24	490	51·7	48·8
21	CO_2	23	590	54·4	45·6
22	CO_2	4	950	77·0	23·0
23	CO_2	15	850	73·4	26·6
24	CO	8	800	71·2	28·8
25	CO_2	24	540	56·7	43·3

Die korrespondierenden Versuche unter 700° zeigen zum Teil recht beträchtliche Abweichungen voneinander, was auf eine unvollständige Einstellung des Gleichgewichts zurückzuführen sein wird. Eine Ver-

[1]) Berichte der österr. Gesellsch. zur Förderung chem. Industrie 15, 9.

längerung der Versuchsdauer musste vermieden werden, weil dann durch die Diffusion der Kohlensäure durch den Kautschukschlauch der Bürette neue Fehler verursacht wurden. Die oben tabellierten Werte sind in der Figur 2 graphisch dargestellt, wobei die mit Kohlensäure erhaltenen Werte durch ein ○, die mit Kohlenoxyd erhaltenen durch ein × bezeichnet wurden. Durch die Gesamtheit der erhaltenen Punkte wurde dann eine Kurve gelegt, welche die Zusammensetzung des Gases angibt, das bei Temperaturen zwischen 330 und 950° mit Fe_3O_4 und FeO im Gleichgewicht steht.

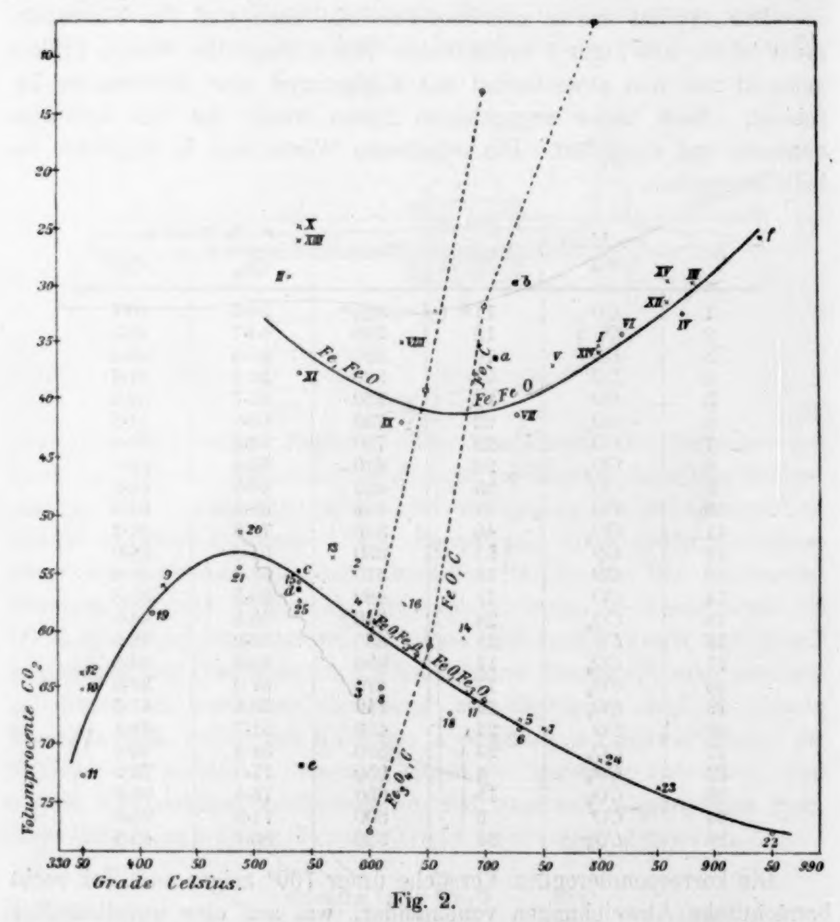


Fig. 2.

2. Versuche mit FeO—Fe.

Wir haben nun bei einer Temperatur von 800° durch wiederholte Behandlung mit Kohlenoxyd das Präparat zu einem Gemenge von

Eisen und Eisenoxydul reduziert. Eine der vorigen analoge Versuchsreihe lieferte folgende Werte:

Nr.	beschickt mit	Temp.	Dauer	% Gehalt an	
				CO	CO_2
I.	CO	15	800°	35·2	64·8
II.	CO	18	530	29·1	70·9
III.	CO	13	880	30·2	69·6
IV.	CO_2	24	870	32·3	67·7
V.	CO	18	760	36·9	63·1
VI.	CO_2	16	820	34·7	65·3
VII.	CO_2	18	730	41·1	58·9
VIII.	CO	18	630	34·9	65·1
IX.	CO_2	17	630	61·6	58·4
X.	CO	18	540	25·0	75·0
XI.	CO_2	25	540	36·5	63·5

Dies sind die Punkte I—XI der Kurventafel Fig. 2. Indem dieselben durch eine Kurve verbunden werden, erhält man die Zusammensetzung des Gases, das zwischen den Temperaturen 530—880° mit Eisen und Eisenoxydul im Gleichgewicht ist.

Daraus ersieht man, dass die von Bell[1]) angeführten Werte dahin zu verstehen sind, dass zwar die für Weissglut und helle Rotglut angeführten Zusammensetzungen der Gasphase dem Gleichgewicht ***Fe, FeO*** entsprechen, der für dunkle Rotglut mitgeteilte Wert (40% CO, 60% CO_2) aber offenbar zum FeO-Fe_3O_4-Gleichgewicht gehört. Ferner sieht man, dass das von Bodländer[2]) angeführte Gleichgewichtsverhältnis $\frac{CO_2}{CO} = \frac{1}{2}$ nicht bei 900, sondern bei 840° besteht.

Als dritte Kurve wurde nun in die Tafel diejenige eingezeichnet, welche dem Gleichgewicht zwischen CO, CO_2 und C bei Atmosphärendruck und bei einem Druck von $\frac{1}{4}$ Atmosphäre nach den von Boudouard[3]) ermittelten Werten eingetragen. Man erhält so Schnittpunkte der C-Kurve mit der Fe-FeO- und mit der FeO-Fe_3O_4-Kurve. In diesen Schnittpunkten kann Kohle, neben bezw. FeO, Fe_3O_4 und Fe, FeO bestehen, und es erhellt aus dem Anblick der Kurventafel ohne weiteres, was geschehen wird, wenn bei einer andern Temperatur Kohle neben Eisen oder einem seiner Oxyde zugegen ist.

Hat sich z. B. bei Temperaturen rechts von den Schnittpunkten ein Gleichgewicht eingestellt $FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$, so enthält die Gasphase eine höhere Konzentration an Kohlensäure, als dem Gleich-

---

[1]) Wedding, Eisenhüttenkunde (3) 1, 994. Braunschweig 1896. — Ledebur, Handbuch der Eisenhüttenkunde 13. Leipzig 1889.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 840.

[3]) Loc. cit.

gewicht $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$ entspricht. Setzt man also dem System Kohle zu, so wird folgender Vorgang eintreten müssen: $C + CO_2 \rightarrow 2CO$, dadurch wird aber das FeO-Gleichgewicht gestört, es findet die Reaktion: $FeO + CO \rightarrow Fe + CO_2$ statt, und ersichtlicherweise geht dieser Prozess so lange weiter, bis eine von den Phasen aufgebraucht ist. Angenommen, man setzte dem System weniger Kohle zu, als FeO vorhanden war (Äquivalent genommen), so verschwindet schliesslich die Kohle; im andern Falle verschwindet das Eisenoxydul, und je nachdem bleibt man entweder auf der Fe-FeO-Kurve, oder überschreitet man dieselbe, um sich nach der C-Kurve hin zu bewegen: dort angekommen, existiert bei Anwesenheit von Eisen Gleichgewicht zwischen Kohle und den Gasen. Der ganze Vorgang ist mit einer Volumensausdehnung verknüpft, da aus einem Volumen Kohlensäure zwei Volume Kohlenoxyd entstehen.

Das Analoge findet statt, wenn zu einem FeO-Fe_3O_4-Gemisch Kohle hinzugesetzt wird, und man sich rechts von dem Schnittpunkt befindet. Umgekehrt verläuft aber der Vorgang links von den Schnittpunkten. Hat man wieder ein Gleichgewicht zwischen Fe, FeO, CO und CO_2, und setzt C zu, so ist nun im System eine höhere Konzentration des Kohlenoxyds vorhanden als dem Gleichgewicht $C + CO_2 \rightleftarrows 2CO$ entspricht, so dass der Vorgang eintritt: $2CO \rightarrow C + CO_2$. Die dadurch bewirkte Störung des FeO-Gleichgewichts veranlasst nun den Vorgang $Fe + CO_2 \rightarrow FeO + CO$ u. s. f., bis eine der vorhandenen Phasen aufgebrochen ist. Verschwindet das Eisen zuerst, so kommt man entweder auf einen Punkt der C-Kurve, wo dann bei Anwesenheit von FeO Gleichgewicht zwischen Kohle, Kohlenoxyd und Kohlensäure herrscht; dies wird eintreten, wenn man die C-Kurve zwischen den beiden Schnittpunkten, also in Temperaturen zwischen 647 und 685° trifft. Bei Temperaturen unterhalb 647° überschreitet man zunächst die FeO-Fe_3O_4-Kurve. Daselbst findet der Vorgang $3FeO + CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + CO$ statt. Solange diese Umwandlung dauert, bleibt das Verhältnis $\frac{CO}{CO_2}$ im Gase stationär, indem die verschwindende Kohlensäure nach $2CO \rightarrow C + CO_2$ nachgeliefert wird. Ist dann alles Eisenoxydul aufgebraucht, so bewegt man sich nach dem der betreffenden Temperatur entsprechenden Punkte der C-Kurve hin, bis sich schliesslich ein Gleichgewicht zwischen Kohle und den Gasen bei Anwesenheit von Fe_3O_4 eingestellt hat. Diese Reaktion ist, wie ersichtlich, mit einer Volumenkontraktion verknüpft, und einer Zunahme der Kohlenmenge. Die Abschnitte der Fe-FeO- und der FeO-Fe_3O_4-Kurve, welche links von der C-Kurve liegen, sind in gewissem Sinne metastabil gegen die C-Kurve.

Zu bemerken ist noch, dass, wenn man im geschlossenen Gefäss arbeitet, der Stoffumsatz sich auf Kosten der Gasphase vollzieht. Ist so viel *FeO* vorhanden, dass dasselbe nicht aufgebraucht werden kann, so muss schliesslich ein fast völliges Vakuum entstehen. Streng genommen tritt erst dann Gleichgewicht ein, wenn bei der gewählten Temperatur der Druck so weit gesunken ist, dass der Schnittpunkt der *C*-Kurve, die sich mit fallendem Drucke nach links verschiebt, mit der FeO-Fe_3O_4-Kurve in diese Temperatur fällt. — Befindet man sich auf der rechten Seite der *C*-Kurve, und arbeitet man im geschlossenen Gefäss und bei Anwesenheit einer genügenden Menge Kohle, so findet das Umgekehrte statt, d. h. es entsteht ein Überdruck, der so lange anwächst, bis die entsprechende Verschiebung der *C*-Kurve nach rechts stattgefunden hat.

Ist Kohle im Gleichgewicht mit Kohlenoxyd und Kohlensäure unterhalb der Temperatur des Schnittpunktes mit der FeO-Fe_3O_4-Kurve gegeben, und wird Fe_3O_4 hinzugesetzt, so findet bei Steigerung der Temperatur nach dem Überschreiten des Schnittpunktes mit der FeO-Fe_3O_4-Kurve eine Umwandlung des Fe_3O_4 in *FeO* statt, welches nun bei weiterer Steigerung der Temperatur neben Kohlenstoff und den Gasen beständig ist, bis zum Schnittpunkte mit der *Fe-FeO*-Kurve. Steigern wir nun die Temperatur noch weiter, so findet eine Umwandlung in *Fe* statt. Hierdurch werden die Temperaturen festgelegt, bei denen die Kohle das Eisenoxyduloxyd und das Eisenoxydul reduziert. Es sind dies bei Atmosphärendruck resp. 647 und 685°.

Gleichzeitig teilt die *C*-Kurve die Fig. 2 in zwei Felder; im linken ist Kohlenstoff neben Eisen, resp. seinen Oxyden beständig, während im rechten die Kohle verschwinden muss. Hierdurch werden die Umstände umgrenzt, unter denen im Hochofen eine Kohlenstoffabscheidung aus Kohlenoxyd auftreten kann. Damit ist in Übereinstimmung, dass das auf Kohlenabscheidung zurückzuführende Hängen nur bei den niedrigen Temperaturen eintreten kann und durch Steigerung der Temperatur beseitigt wird (vergl. Osann l. c.). Ferner erkennt man, dass die direkte Reduktion des Eisenoxyduls durch Kohle im Hochofen erst oberhalb ca. 700° stattfinden kann.

Ausserdem kann aus dem Verlauf der Kurven eine Anleitung entnommen werden, um aus Eisenoxyd oder aus Eisen Eisenoxydul darzustellen. Man wird dazu passend entweder den einen oder den andern Körper in einem Strom von einem Gemisch gleicher Teile Kohlenoxyd und Kohlensäure auf eine Temperater erhitzen, die oberhalb 700° Grad liegt. Man wird so bei genügend langer Einwirkung beide

Male nur Eisenoxydul übrig behalten. Wir konnten dies durch den Versuch bestätigen; wie wir indessen nachträglich fanden, empfiehlt bereits Wedding[1]) Überleiten von gleichen Raumteilen Kohlenoxyd und Kohlensäure über rotglühendes Eisenoxyd zur Darstellung von Eisenoxydul.

3. Versuche bei Gegenwart von Kohle.

Wir haben nun einige von den hier gezogenen Konsequenzen durch den Versuch kontrolliert. Zu diesem Zweck haben wir uns auf folgende Weise ein kohlehaltiges Präparat hergestellt. Frisch reduziertes Eisen wurde bei ca. 600° der Einwirkung von Kohlenoxyd unterworfen. Dabei entstand ein Gemenge von Eisenoxydul, Eisen und Kohle, unter beträchtlicher Gasabsorption. Diese Substanz wurde nun ins Schiffchen hineingegeben und in unserm Apparat mit Kohlenoxyd bei 700° behandelt. Es zeigte sich eine bedeutende Volumenvermehrung, und das nach 14 Stunden entnommene Gas enthielt 36·5% CO_2, und 63·5% CO. Dies ist Punkt a in Fig. 2. Derselbe gehört, wie vorauszusehen war, der C-Kure an. Hierauf wurde der Apparat von neuem mit Kohlenoxyd beschickt, die Temperatur auf 730° gesteigert, dabei trat Kontraktion ein, entsprechend dem Vorgang $2CO \rightarrow C + CO_2$, und das nach 6 Stunden entnommene Gas enthielt 30·0% CO_2 und 70% CO. Dieser Punkt b gehört wieder zur C-Kurve. Jetzt wurde CO_2 eingefüllt und die Temperatur auf 540° erniedrigt. Es trat eine bedeutende Volumenverminderung auf, und das Gas zeigte nach 8 Stunden eine Zusammensetzung von 54·5% CO_2 und 45·5% CO (c). Um das Eisenoxydul aufzubrauchen, wurde nun bei derselben Temperatur weiter mit Kohlensäure behandelt; es trat abermals Kontraktion auf, und das Gas enthielt 55·7% CO_2 und 44·3% CO (d). Diese beiden Punkte c und d gehören der FeO-Fe_3O_4-Kurve an. Dies erklärt sich so, dass diese Zusammensetzung der Gasphase, worauf oben schon hingewiesen wurde, so lange stationär bleibt, bis alles Eisenoxydul verschwunden ist. Bei weiterer Behandlung mit Kohlensäure bei derselben Temperatur erhielten wir nach 15 Stunden unter weiterer Kontraktion ein Gas mit 71·8% CO_2 und 28·2% CO (e.) Bei Fortsetzung dieser Behandlungsweise hätten wir schliesslich die C-Kure erreichen müssen. Da wir aber rechts von der C-Kurve das Verschwinden der Kohle beobachten wollten, so standen wir von der weitern Verfolgung des Reaktionsverlaufes bei dieser Temperatur ab und steigerten die letztere auf 940°. Hier musste nun unter Verbrauch von Kohle Volumenzunahme erfolgen; dies trat auch im

[1]) Eisenhüttenkunde 1, 1, 429. Braunschweig 1891.

beträchtlichen Umfange der Erwartung gemäss auf, und das nach 6 Stunden entnommene Gas hatte die Zusammensetzung 25·8% CO_2 und 74·2% CO. (f). Wir waren somit auf einen Punkt der *Fe-FeO*-Kurve gelangt. Wir überzeugten uns davon dadurch, dass wir noch die folgenden Punkte dieser Kurve an diesem Präparat bestimmten.

Nr.	beschickt mit	Dauer	Temp.	% Gehalt an	
				CO_2	CO
XII.	CO	17h	860°	31·6	68·4
XIII.	CO	16	540	26·6	73·4
XIX.	CO	15	800	35·9	64·1
XV.	CO	17	860	30·2	69·8

Bei diesen Versuchen wurde weder Kontraktion, noch Ausdehnung beobachtet, und wie man aus Fig. 2 ersieht, stimmen diese Punkte mit den an dem frühern Präparat erhaltenen innerhalb der Fehlergrenzen überein.

4. Die Bildungswärme von FeO und Fe_3O_4.

Die bemerkenswerteste Eigenschaft der beiden von uns bestimmten Kurven besteht darin, dass sie beide Wendepunkte zeigen. Die *Fe-FeO*-Kurve hat ein Minimum bei der Temperatur 680°, die FeO-Fe_3O_4-Kurve ein Maximum bei 490°. Bei diesen beiden Temperaturen muss die Wärmetönung der entsprechenden Reaktion Null sein, so dass man daraus die Bildungswärme des Eisenoxyduls und des Eisenoxyduloxyds für diese Temperaturen berechnen kann.

Wir berechnen zunächst die Bildungswärme von *FeO* bei konstantem Druck und 680°. Für diesen Zweck müssen wir die Bildungswärme bei konstantem Druck von Kohlensäure und von Kohlenoxyd bei derselben Temperatur berechnen. Es geschieht dies durch Anwendung des Kirchhoffschen Satzes, wonach die Veränderlichkeit der Wärmetönung einer Reaktion mit der Temperatur gegeben ist durch den Unterschied der Wärmekapazität der reagierenden Stoffe und Reaktionsprodukte. Nun ist die Bildungswärme von Kohlensäure bei 17° aus Diamant und Sauerstoff unter konstantem Druck = 94300 Kal.[1]). Weiter ergibt sich die mittlere Atomwärme von Diamant zwischen 17° und 680° zu 3·34 Kal.[2]). Desgleichen ist die mittlere Molekularwärme von Sauerstoff zwischen 17° und 680° = 7·12 Kal.[3]) und die von Kohlensäure zwischen denselben Temperaturen 11·67 Kal.[3]). Demnach:

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 173.

[2]) Berechnet nach der Tabelle in Ostwald, Lehrbuch 1, 980.

[3]) Berechnet nach der Formel $c_p = 6{\cdot}5 + \alpha T$. Siehe Nernst, Lehrbuch der theoret. Chemie (3. Aufl.), S. 49.

$$Q_{CO_2}^{680^0} = 94300 + (3{\cdot}34 + 7{\cdot}12 - 11{\cdot}67) . 663 = 93500 \text{ Kal.}$$

Ebenso ergibt sich:

$$Q_{CO}^{680^0} = 26300 + \frac{(2 \times 3{\cdot}34) + 7{\cdot}12 - (2 \times 7{\cdot}12)}{2} . 663 = 26150 \text{ Kal.}$$

Nun ist: $FeO + CO = Fe + CO_2 + 0$ Kal.
bei 680°, daher: $Fe + O = FeO + 67350$ Kal.
bei 680° und konstantem Druck.

Bei dem Versuch, diese Bildungswärme auf gewöhnliche Temperatur umzurechnen, stösst man auf die Schwierigkeit, dass die spezifische Wärme von *FeO* und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur nicht bekannt ist. Rechnet man mit der theoretischen Molekularwärme von *FeO*, welche 6·4 + 4 = 10·4 Kal. betrüge, und setzt dieselbe unveränderlich mit der Temperatur — Annahmen, die jedoch beide sicher nicht zutreffen —, so erhält man, indem man als mittlere Atomwärme von *Fe* zwischen 17° und 680° 8·6 Kal. setzt[1]), den folgenden Wert für die Bildungswärme des *FeO* bei gewöhnlicher Temperatur:

$$Q_{FeO}^{17^0} = 67350 - \frac{(2 \times 8{\cdot}6) + 7{\cdot}12 - (2 \times 10{\cdot}4)}{2} . 663 = 66183 \text{ Kal.}$$

bei konstantem Druck.

Bei konstantem Volumen treten $^1/_2 RT$ Kal. weniger auf, daher:

$$Q_{FeO}^{17^0} = 66183 - 290 = 65890 \text{ Kal.}$$

bei konstantem Volumen.

Dagegen findet Le Chatelier[2]) durch einen Verbrennungsversuch in der kalorimetrischen Bombe $Q_{FeO}^{17^0} = 64600$ Kal. (konstantes Volumen).

Der nach obiger Rechnung erhaltene Wert der Bildungswärme des *FeO* übertrifft also den direkt gefundenen um 1200 Kal. Da jedoch die Molekularwärme von *FeO* vermutlich grösser als 10·4 Kal. ist, so wird wohl der Unterschied in Wahrheit noch grösser sein.

Wir haben nun in gleicher Weise die Bildungswärme von *FeO* bei 490° berechnet, unter Zugrundelegung des für 680° gültigen Wertes. Sie ergibt sich:

$$Q_{FeO}^{490^0} = 67350 - \frac{(2 \times 11) + 7{\cdot}35 - (2 \times 10{\cdot}4)}{2} . 190 = 66540 \text{ Kal.}$$

bei konstantem Druck. Ferner findet man:

$$Q_{CO_2}^{490^0} = 94300 + (3{\cdot}0 + 7{\cdot}0 - 11{\cdot}0) . 473 = 93830 \text{ Kal.}$$

---

[1]) Berechnet nach den Angaben in Ostwalds Lehrbuch **2**[1], **295**.

[2]) Compt. rend. **120**, 623 (1895).

und:

$$Q_{CO}^{490^0} = 26300 + \frac{(2 \times 3) + 7 \cdot 0 - (2 \times 7)}{2} \cdot 473 = 26070 \text{ Kal.}$$

Dann ergibt sich die Bildungswärme des Fe_3O_4 für 490° und konstantem Druck:

$$Q_{Fe_3O_4}^{490^0} = 3 \times 66540 + 93830 - 26070 = 267380 \text{ Kal. (konst. Druck).}$$

Diese Zahl ist jedenfalls nicht streng richtig wegen des vermutlichen Unterschiedes der in Rechnung gezogenen theoretischen Molekularwärme des *FeO* gegen die wirkliche.

Unter Benutzung der Molekularwärme des Fe_3O_4, welche nach Ostwald[1]) 38·9 Kal. ist, kann man diese Wärmetönung umrechnen auf Zimmertemperatur und findet dann:

$$Q_{Fe_3O_4}^{17^0} = 267380 - (3 \times 7 \cdot 6 + 14 - 38 \cdot 9) \cdot 473 = 268310 \text{ Kal.}$$

(konstanter Druck).

Bei konstantem Volumen treten $2RT$ weniger auf, daher wird schliesslich $Q_{Fe_3O_4}^{17^0} = 268310 - 1160 = 267150$ Kal. (konstantes Volumen).

Le Chatelier (loc. cit.) gibt dafür nach einer kalorimetrischen Bestimmung Berthelots 268800 Kal., während sich aus der Bildungswärme des $FeCl_2$ nach Ostwald[2]) 264700 Kal. berechnet. Der von uns abgeleitete Wert liegt zwischen diesen beiden, würde aber wahrscheinlich über den von Le Chatelier angegebenen noch hinausrücken, wenn man die wahre Wärmekapazität des *FeO* kennen würde und in Rechnung ziehen könnte.

Wärmetönung der Reaktionen $FeO + CO = Fe + CO_2$ und $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$.

Aus dem Verlauf der Gleichgewichtskurven kann man nach der van't Hoffschen Formel die Wärmetönung der Reaktion zwischen zwei Temperaturen berechnen, die einander so nahe liegen, dass hierfür in erster Annäherung q = konst. gesetzt werden kann. Dabei kann man in unserm Falle die Werte der Gleichgewichtskonstanten direkt aus $\frac{\% CO_2}{\% CO}$ berechnen. Es ergibt sich für die Wärmetönung von $FeO + CO = Fe + CO_2$:

$$q_{835} = \frac{4 \cdot 584 \left(\log \frac{32}{68} - \log \frac{36}{64}\right)(810 + 273)(860 + 273)}{50} = +8724 \text{ Kal.}$$

---

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 299.

[2]) Loc. cit.

$$q_{585} = -\frac{4{\cdot}584\left(\log\frac{39{\cdot}1}{60{\cdot}9} - \log\frac{36{\cdot}6}{63{\cdot}4}\right)(560+273)(610+273)}{50} = -3114 \text{ Kal.}$$

Für die Wärmetönung $Fe_3O_4 + CO = 3FeO + CO_2$ hat man entsprechend:

$$q_{765} = -\frac{4{\cdot}584\left(\log\frac{71}{29} - \log\frac{68}{32}\right)(735+273)(795+273)}{60} = -5176 \text{ Kal.}$$

$$q_{400} = -\frac{4{\cdot}584\left(\log\frac{58}{42} - \log\frac{61{\cdot}5}{38{\cdot}5}\right)(410+273)(390+273)}{20} = +6563 \text{ Kal.}$$

Versucht man, diese Wärmetönungen durch Anwendung des Kirchhoffschen Satzes zu berechnen, für die hier gewählten Temperaturen, so erhält man Zahlen, welche mit den aus der van't Hoffschen Formel errechneten nicht nur nicht übereinstimmen, sondern sogar das entgegengesetzte Vorzeichen haben. Dies muss darauf zurückgeführt werden, dass das FeO eine beträchtlich höhere Wärmekapazität besitzt, als den theoretischen Wert 10·4.

Bodländer[1]) hat jüngst in einer interessanten Abhandlung gezeigt, wie man aus dem Gleichgewicht $FeO + CO \rightleftarrows Fe + CO_2$ die Bildungsenergie von Eisenoxydul für eine bestimmte Temperatur berechnen kann[2]). Die Bildungsenergie für andere Temperaturen leitet er dann aus jener durch eine geradlinige Interpolation unter Benutzung der von Le Chatelier bestimmten Bildungswärme von FeO ab. Im allgemeinen erhält man bei diesem Verfahren Werte, die als erste Annäherung an die Wahrheit gelten können. Wir möchten nun bloss darauf aufmerksam machen, dass im vorliegenden Falle die geradlinige Interpolation wegen der starken Veränderlichkeit aller in Betracht kommenden Wärmetönungen zu ganz fehlerhaften Resultaten führen muss. Dagegen könnte man allerdings die Bildungsenergie $A_{Fe,\,{}^1\!/_2O_2}$ aus der Formel Bodländers

$$A_{CO,\,{}^1\!/_2O_2} = 68000 - 30{\cdot}56\,T + 2{\cdot}29\,T\log\frac{P_{O_2}\cdot(P_{CO})^2}{(P_{CO_2})^2}$$

mit Hilfe unserer Fe-FeO-Kurve für Temperaturen zwischen 500° und 950° direkt berechnen.

---

1) Loc. cit.

2) Nach den frühern ist statt $T = 1173$ in **Bodländers** Rechnung richtiger einzusetzen: $T = 1123$. Es folgt dann:

$$A_{Fe,\,{}^1\!/_2O_2} = 68000 - 30{\cdot}56 \times 1123 + 2{\cdot}29 . 1123 \log\frac{(66)^2}{(34)^2} = 35230 \text{ Kal.}$$

(statt der aus **Bodländers** Werten sich berechnenden 33767 Kal).

Indem Bodländer weiter $A_{Fe, 1/2 O_2} - A_{C, 1/2 O_2} = 0$ setzt, findet er für die Umwandlungstemperatur von $FeO + C = Fe + CO$ 718°. Diese Temperatur gilt für CO von Atmosphärendruck. Sie stimmt mit der von uns aus dem Schnittpunkt der C-Kurve mit der Fe-FeO-Kurve ermittelten Umwandlungstemperatur von 685° gut überein, besser sogar, als es die Grundlagen jener Rechnung erwarten lassen. Zudem rückt der Schnittpunkt der Kurven für einen CO-Partialdruck von einer Atmosphäre noch etwas herauf.

Ein Wort ist noch zu sagen über die Formel $FeO + C = Fe + CO$. Wie schon in der Einleitung hervorgehoben, kommt der durch sie dargestellte Prozess für sich allein nicht vor, sondern er tritt immer in Verbindung mit der Reaktion $C + CO_2 = 2\,CO$ auf. Dem entsprechend ist die vollständige Formel für die Umwandlungsbedingungen des Eisenoxyduls in Eisen folgendermassen zu schreiben:

$$FeO + 2\,C + CO_2 = Fe + 3\,CO.$$

Wegen der negativen Wärmetönung [$3 \times 26150 - (67350 + 93500) = -82400$ Kal. bei 680°] verschiebt sich das Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur nach rechts, so dass also die Umwandlungstemperatur mit dem Druck steigt, wie dies auch der Anblick unserer Kurventafel Figur 2 lehrt. Von einer einfachen Dissociation unterscheidet sich der vorliegende Fall dadurch, dass bei Erhöhung des Druckes bei der Gleichgewichtstemperatur nicht die Gasphase verschwindet, sondern eine der festen Phasen, nämlich Fe.

Zusammenfassung.

Es hat die Gleichgewichtskurve des Vorganges $Fe_3O_4 + CO = 3\,FeO + CO_2$ ein Maximum bei der Temperatur 490°. Die Gleichgewichtskurve des Vorganges $FeO + CO = Fe + CO_2$ hat ein Minimum bei der Temperatur 680°.

Bei Atmosphärendruck kann neben Kohlenoxyd und Kohlensäure Eisenoxydul und Eisenoxyduloxyd zusammen mit Kohle bestehen bei etwa 647°; Eisen und Eisenoxydul mit Kohle bei 685°. Zwischen diesen Temperaturen ist Kohle mit Eisenoxydul, darüber mit Eisen, darunter mit Eisenoxyduloxyd verträglich.

Die Reduktion des Eisenoxyduls zu Eisen findet am leichtesten statt, d. h. es genügt die geringste Konzentration von Kohlenoxyd im Verhältnis zu Kohlensäure (59% CO) bei 680°. Bei niedern und höhern Temperaturen ist ein höherer Gehalt an Kohlenoxyd nötig. Anderseits ist das Eisenoxyduloxyd am schwersten reduzierbar bei 490°, in-

dem bei dieser Temperatur im Gase mindestens ein Verhältnis von $CO : CO_2 = 47 : 53$ bestehen muss.

In Anwendung auf die Vorgänge im Hochofen ergibt sich, dass die Reduktion von Eisenoxyduloxyd und Eisenoxydul in verschiedenen Zonen stattfinden muss, die sich durch einen verschiedenen Gehalt an Kohlenoxyd charakterisieren. Kommt bei einer Temperatur unterhalb 647° bereits reduziertes Eisen mit einem Gase zusammen, das sehr reich an Kohlenoxyd ist, so kann die Reaktion $Fe + CO = FeO + C$ stattfinden, welche schliesslich zu einer Rückoxydation zu Eisenoxyduloxyd führt unter Abscheidung von Kohle. Oberhalb 685° ist das nicht möglich, da dort etwa vorhandene Kohle wieder verschwindet. Dies stimmt mit der Erfahrung überein, dass das nach Osann durch Kohlenabscheidung bewirkte „Hängen" im Hochofen nur bei niedrigen Temperaturen stattfindet und durch Erhöhung derselben beseitigt werden kann.

Es ergibt sich die Bildungswärme des Eisenoxyduloxyds bei 490° und konstantem Druck zu 267380 Kal., die von Eisenoxydul bei 680° und konstantem Druck zu 67350 Kal.

Was die Reduktion des Eisenoxyds anbetrifft, so geht aus einem diesbezüglichen Versuch von Braithwaite[1]) hervor, dass bei 700° die Reaktion $3Fe_2O_3 + CO = 2Fe_3O_4 + CO_2$ praktisch vollständig verläuft.

Wir behalten uns vor, auf die Beziehungen der Ergebnisse dieser Arbeit zu der Darstellung der Einwirkung von Kohle, Kohlenoxyd und Kohlensäure auf das Eisen und seine Oxyde, wie sie in den gegenwärtigen Lehrbüchern der Eisenhüttenkunde gegeben wird, an anderer Stelle näher einzugehen.

---

[1]) Chem. News **72**, 211 (1895).

Über die Beziehung zwischen der Verdampfungswärme und den kritischen Grössen.

Von

A. J. Batschinski.

Bekanntlich hat Bakker[1]) für die Verdampfungswärme r einen Ausdruck angegeben, der in folgender Form dargestellt werden kann:

$$Mr = RT + \frac{27}{64}\frac{R^2 T_k^2}{p_k v}.$$

Hierin ist: M die Molekularmasse,
v das Flüssigkeitsvolumen bei der abs. Temperatur T,
T_k, p_k kritische Temperatur, resp. Druck,
R die Gaskonstante.

Bei der Prüfung dieser Gleichung[2]) hat sich ergeben, dass sie allzusehr geringe Werte für r gibt.

Es ist möglich, die Bakkersche Gleichung zu verbessern, und zwar leitete ich folgende, den Tatsachen viel genauer entsprechende Formel ab:

$$Mr = 2T + 6{\cdot}5\frac{T_k^2}{T}\frac{1}{\frac{v}{v_k} + 0{\cdot}44}\ ^{3)}. \qquad \text{(A)}$$

---

[1]) Diese Zeitschr. 18, 519 (1895).

[2]) Nernst, Theoretische Chemie (3. Aufl.) 236.

[3]) Die Ableitung lautet folgendermassen: Unter Zugrundelegung der Clausiusschen Zustandsgleichung:

$$p = \frac{RT}{v-\alpha} - \frac{c}{T(v+\beta)^2}$$

bekommt man:

$$\frac{Mp_k v_k}{T_k} = MR\left[\frac{3}{8} - \frac{\beta}{8(\alpha+\beta)}\right],$$

worin ist: M die (normale) Molekularmasse,
T_k, p_k, v_k die kritischen Grössen.

Erfahrungsgemäss aber hat die Funktion $Mp_k v_k / T_k$ für alle (nicht associierte) Körper beinahe denselben Wert = ca. $MR/3{\cdot}83$ [die Zahl 3·83 wurde als Mittelwert aus den Zahlen S. Youngs (Phil. Mag. 1900, II, 296) hergeleitet, Säuren und

Diese Formel kann folgendermassen leicht und anschaulich geprüft werden. Nehmen wir nach Guldberg für den gewöhnlichen Siede-

Alkohole ausgenommen]; somit wird:

$$\frac{3}{8} - \frac{\beta}{8(\alpha+\beta)} = \frac{1}{3{\cdot}83} = 0{\cdot}261.$$

Fügen wir die Gleichung:

$$v_k = 3\alpha + 2\beta$$

hinzu, so ergibt sich aus den beiden letzten Gleichungen:

$$\beta = 0{\cdot}44\, v_k.$$

Von der andern Seite differentiieren wir die Gleichung, die das sogen. Maxwellsche Gesetz repräsentiert, d. i.:

$$p(V-v) = \int_v^V p\,dv$$

in Hinsicht auf T, so bekommen wir:

$$\frac{dp}{dT}(V-v) = \int_v^V \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv.$$

Dabei bedeuten v und V das Flüssigkeits-, resp. Dampfvolumen bei Temperatur T. Aus letzterer Gleichung folgt (vergl. Planck, Wied. Ann. **13**, 541. 1881):

$$r = T \int_v^V \left(\frac{dp}{dT}\right)_v dv.$$

Unter Annahme der Clausiusschen Zustandsgleichung wird:

$$r = \int_v^V \frac{RT\,dv}{v-\alpha} + \int_v^V \frac{c\,dv}{T(v+\beta)^2}.$$

Die Anwendung des Gesetzes Maxwells aber gibt:

$$p(V-v) = \int_v^V \frac{RT\,dv}{v-\alpha} - \int_v^V \frac{c\,dv}{T(v+\beta)^2}.$$

Also:

$$r = p(V-v) + \frac{2c}{T}\int_v^V \frac{dv}{(v+\beta)^2}.$$

Nach der Integration:

$$r = p(V-v) + \frac{2c}{T}\left(\frac{1}{v+\beta} - \frac{1}{V+\beta}\right).$$

Die Glieder $-v$, resp. $-\frac{1}{V+\beta}$ können wir vernachlässigen; anstatt c setzen wir:

$$27(\alpha+\beta)^2 T_k p_k$$

ein, was nach dem Obigen ist:

$$3(3\alpha+3\beta)^2 T_k p_k = 3(1{\cdot}44)^2 v_k^2 T_k p_k = \frac{3(1{\cdot}44)^2}{3{\cdot}83} v_k T_k \times R T_k$$

gleich. Somit wird:

$$r = pV + 3{\cdot}25 R \frac{T_k^2}{T} \frac{1}{\frac{v}{v_k} + 0{\cdot}44}$$

oder in Kalorien ausgedrückt (für nicht zu hohe Temperaturen):

$$Mr = 2T + 6{\cdot}5 \frac{T_k^2}{T} \frac{1}{\frac{v}{v_k} + 0{\cdot}44}.$$

punkt $T/T_k = {}^2/_3$, (vergl. van't Hoff, Vorlesungen **3**, 26), $v/v_k = 0{\cdot}37$ (was meistens zutrifft) an, so ergibt sich:

$$\frac{Mr}{T} = 20{\cdot}1,$$

also die bekannte Troutonsche Regel.

In der nachfolgenden Tabelle sind die nach der Formel (A) berechneten Werte der Verdampfungswärme für den Äthyläther bei verschiedenen Temperaturen aufgeführt. Nebenbei stehen die Werte, welche von Ramsay und Young[1]), auch von Zeuner[2]) (nach Regnaults Beobachtungen) angegeben wurden.

Temperatur	r (ber.)	r nach *Ramsay* und *Young*	r nach *Zeuner*
0°	95	93·27	94·00
40	83	83·18	89·48
80	73	73·95	82·23

Es ist sehr interessant, dass die nach der Formel (A) berechneten Zahlen viel besser mit den Daten von Ramsay und Young, als mit denen Zeuners übereinstimmen.

Als ein zweites Beispiel sei die Berechnung für Chloroform[3]) angeführt. Es ist:

Temperatur	r (ber.)	r (nach *Zeuner*)
0°	77	67·00
60	63	61·13
100	56	57·01

Es muss betont werden, dass die Formel (A) nur für die nichtassociierten Stoffe gilt. Im entgegengesetzten Falle werden die metakritischen Grössen und deren Differentialquotienten eine wichtige Rolle spielen[4]).

Die Gleichung (A) kann als Mittel zur angenäherten Berechnung der kritischen Temperaturen angewandt werden, weil Mv_k einen wesentlich additiven Charakter hat[5]) und darum in vielen Fällen (wie es z. B. oben für Chloroform geschehen ist) theoretisch leicht bestimmbar ist.

---

[1]) Phil. Trans. **178** A, 57 (1887).
[2]) Technische Thermodynamik **2**, Tabelle 5b.
[3]) Dabei ist $Mv_k = 229{\cdot}1$ angenommen.
[4]) Vergl. A. Batschinski, Diese Zeitschr. **40**, 629 (1902).
[5]) Siehe beispielsweise van't Hoff, Vorlesungen **3**, 25.

Moskau, Universität 1902.

Ein Versuch, die periodische Gesetzmässigkeit der chemischen Elemente physikalisch zu erklären.

Von

A. J. Batschinski.

Das Erscheinen der Abhandlung von Herrn Martens: „Über den Einfluss des Atomgewichtes auf die Eigenschwingungen, Dispersion und Farbe von durchsichtigen Elementen und Verbindungen“[1]), gibt mir den Anlass, meine frühern Betrachtungen über einen verwandten Gegenstand[2]) hier in kurzen Worten mitzuteilen.

„Was ist der wesentliche Inhalt des sog. periodischen Gesetzes?“ Haben wir ein Element A mit dem Atomgewichte a, und zählen wir die andern Elemente nach wachsendem Atomgewichte geordnet (also $a+\alpha$, $a+\alpha+\beta$, $a+\alpha+\beta+\gamma$, ...) über, so treffen wir ein Element B mit dem Atomgewichte $a+\alpha+\beta+\gamma+\cdots+\lambda=b$, dessen Eigenschaften den vom Elemente A ähnlich sind. Dann gehen wir über zu den Elementen mit den Atomgewichten: $b+\alpha'$, $b+\alpha'+\beta'$, ... und finden das Element C mit dem Atomgewichte $b+\alpha'+\beta'+\gamma'+\cdots+\mu'=c$, welches mit seinen Eigenschaften an die Elemente A und B erinnert, u. s. w. Wollen wir diese Tatsache auf Grund der in der Physik allgemein gebräuchlichen Modellen- oder Analogienmethode erklären, so finden wir eine einzige Tatsache, die der oben angezeigten ähnlich ist: die Beziehung der harmonischen Töne in der Akustik. Ein Ton T_0 mit der Schwingungszahl kn (k ist eine nicht zu grosse ganze Zahl) zeigt eine Art Verwandtschaft mit den Tönen T_1, T_2, T_3, ..., welche resp. die Schwingungszahlen $kn+n$, $kn+2n$, $kn+3n$, ... haben. Auf Grund dessen mache ich die folgende Hypothese:

Die Atome befinden sich in einem Schwingungszustande; die Grösse der Schwingungsperiode charakterisiert die Eigen-

[1]) Verh. d. d. Physik. Ges. 4, 138 (1902).

[2]) Sitzungsberichte der kaiserl. Naturforscher-Gesellschaft zu Moskau (russ.), Februar 1902.

schaften des Elementes; die Schwingungsperiodengrössen der verwandten Elemente stehen in einfachen Beziehungen zwischen einander.

Wie könnte man die Schwingungsperioden von verschiedenen Atomen berechnen? Wir wollen die einfachste Annahme machen, dass die in Rede stehenden Schwingungen so geschehen, als ob ein reibungsloses Atom einer anziehenden Kraft unterworfen wäre, die für alle Elemente gleich ist und der Entfernung von einem Zentrum proportional sich ändert[1]. Somit wird die Schwingungsperiode:

$$T = \pi \sqrt{\frac{m}{g}},$$

worin m das Atomgewicht, g ein konstanter Kraftkoeffizient ist. Also: die Masse eines Atoms ist dem Quadrate seiner Schwingungsperiode proportional und umgekehrt: die Schwingungsperiode des Atoms berechnet sich als die Quadratwurzel aus dem Atomgewicht.

In der Tat zeigen viele verwandte Elemente die harmonischen Beziehungen zwischen den Quadratwurzeln aus den Atomgewichten;

so z. B.: für Cl $\sqrt{m} = 2 \times 2{\cdot}98$
für Br $\sqrt{m} = 3 \times 2{\cdot}98$
ferner ist: für F $\sqrt{m} = 3 \times 1{\cdot}46$
für Cl $\sqrt{m} = 4 \times 1{\cdot}49$
ferner: für S $\sqrt{m} = 2 \times 2{\cdot}83$
für Se $\sqrt{m} = 3 \times 2{\cdot}96$
für Te $\sqrt{m} = 4 \times 2{\cdot}82$
ferner: für C $\sqrt{m} = 1 \times 3{\cdot}47$
für Ti $\sqrt{m} = 2 \times 3{\cdot}47$

B und *Sc*, *Ca* und *Sr* u. s. w. zeigen dieselben Beziehungen.

Berechnen wir für alle Elemente die Wurzeln $\sqrt{m}$ und stellen diese Zahlen in der Mendelejewschen Anordnung zusammen, so ergibt sich die nachfolgende Tabelle 1.

Es ist interessant, dass wenn wir alle Zahlen in roh abgekürzter Form (ohne Dezimalbrüche) schreiben, so ergibt sich die umstehende Tab. 2.

---

[1]) Man kann sich diese Hypothese folgenderweise veranschaulichen: Stelle man sich vor, dass der materielle Komponent eines Atoms mit dem positiven (oder negativen) elektrischen Komponenten verbunden ist, so wird die von dem negativen (resp. positiven) elektrischen Komponenten ausgeübte Anziehung zu den Schwingungen führen, die dem obigen Gesetze folgen, wenn das Volumen der zweiten Komponente im Vergleich mit dem der erstern genügend gross ist.

Tabelle 1.

Gruppe							
I.	—	*Li* 2·65	*K* 6·25	*Rb* 9·24	*Cs* 11·53	—	—
II.	—	*Be* 3·01	*Ca* 6·33	*Sr* 9·36	*Ba* 11·72	—	—
III.	—	*B* 3·31	*Sc* 6·64	*Y* 9·44	*La* 11·77	*Yb* 13·16	—
IV.	—	*C* 3·47	*Ti* 6·94	*Zr* 9·51	*Ce* 11·84	—	*T* 15·25
V.	—	*N* 3·75	*V* 7·17	*Nb* 9·68	—	*Ta* 13·52	—
VI.	—	*O* 4	*Cr* 7·22	*Mo* 9·80	—	*W* 13·60	*U* 15·48
VII.	—	*F* 4·37	*Mn* 7·42	—	—	—	—
VIII.	—	—	*Fe* 7·48	*Ru* 10·08	—	*Os* 13·82	—
	—	—	*Co* 7·68	*Rh* 10·15	—	*Ir* 13·90	—
	—	—	*Ni* 7·66	*Pd* 10·31	—	*Pt* 13·96	—
I.	*H* 1·004	*Na* 4·80	*Cu* 7·98	*Ag* 10·39	—	*Au* 14·04	—
II.	—	*Mg* 4·93	*Zn* 8·09	*Cd* 10·58	—	*Hg* 14·14	—
III.	—	*Al* 5·21	*Ga* 8·36	*In* 10·67	—	*Tl* 14·29	—
IV.	—	*Si* 5·33	*Ge* 8·51	*Sn* 10·91	—	*Pb* 14·38	—
V.	—	*P* 5·57	*As* 8·66	*Sb* 10·97	—	*Bi* 14·43	—
VI.	—	*S* 5·66	*Se* 8·89	*Te* 11·29	—	—	—
VII.	—	*Cl* 5·95	*Br* 8·94	*I* 11·26	—	—	—

Tabelle 2.

Gruppe							
I.		3	6	9	12	—	—
II.		3	6	9	12	—	—
III.		3	7	9	12	13	—
IV.		3	7	10	12	—	15
V.		4	7	10	—	14	—
VI.		4	7	10	—	14	15
VII.		4	7	—	—	—	—
VIII.		—	7	10	—	14	—
		—	8	10	—	14	—
		—	8	10	—	14	—
I.	1	5	8	10	—	14	—
II.		5	8	11	—	14	—
III.		5	8	11	—	14	—
IV.		5	9	11	—	14	—
V.		6	9	11	—	14	—
VI.		6	9	11	—	—	—
VII.		6	9	11	—	—	—

Es wird hier ganz ersichtlich, die Tendenz der Vertikalkolumnen, eine harmonische Reihe[1]):

$$1:2:3:\ldots$$

zu bilden (wobei in der andern Hälfte der Tabelle die erste Kolumne fehlt). Es gibt aber viele Abweichungen, die vermutlich ihren Grund darin haben, dass wir ein Atom nicht als einen materiellen Punkt,

[1]) Man könnte diese Abweichungen durch die Annahme erklären, dass der Kraftkoeffizient g bei verschiedenen Elementen nicht absolut identisch ist.

sondern vielmehr als ein materielles System betrachten müssen. Es scheinen diese Abweichungen im Zusammenhange mit der Grösse des Atomvolumens des betreffenden Elementes zu stehen.

Die obige Theorie gestattet eine Anwendung auf die Struktur der Spektra der Elemente. Erstens macht sie verständlich die früher bemerkte (Rydberg, auch Kayser und Runge) Regelmässigkeit, dass in gewissen Reihen der Elemente die Serien von Spektrallinien sich desto mehr dem roten Ende nähern, je grösser das Atomgewicht ist. Zweitens können wir den Begriff der „korrespondierenden" Linien verschiedener Elemente auf festem Boden begründen. Es sind nämlich solche Linien, für welche die Funktion:

$$\frac{T}{\sqrt{m}} \text{ oder } \frac{\lambda}{\sqrt{m}}$$

(λ die Wellenlänge) denselben Wert hat. Ich habe eine Reihe von korrespondierenden Linien rechnerisch aufgefunden. Besonders merkwürdig ist die Übereinstimmung von Linien bei folgenden vier Elementen: *Li* (ultraviolette $\lambda = 323{\cdot}3\,\mu\mu$), *C* (helle $\lambda = 426{\cdot}6\,\mu\mu$), ***Na*** (Doppellinie $D_1 D_2$), *K* (Doppellinie $\lambda = 769{\cdot}9$ und $766{\cdot}6\,\mu\mu$). Für diese Linien ist:

$$\frac{\lambda}{\sqrt{m}} = \text{ca. } 123.$$

Moskau, Universität 1902.

Zum Begriff der unabhängigen Bestandteile.

Von

Rud. Wegscheider.

Herr Nernst[1]) hat eine kritische Bemerkung beanstandet, die ich in meiner Mitteilung über den Begriff der unabhängigen Bestandteile[2]) gemacht habe. Um den Unterschied der beiden Auffassungen klarzustellen, wird es gut sein, sich nicht auf das von Nernst besprochene Beispiel (Systeme aus CaO und CO_2) zu beschränken, sondern noch ein zweites, von mir ebenfalls besprochenes (Systeme aus NH_3 und HCl)[3]) heranzuziehen.

Es besteht keine Meinungsverschiedenheit darüber, dass zum Aufbau beider Systeme im allgemeinen zwei Molekelarten erforderlich sind. Beide Systeme gleichen sich auch darin, dass im Falle äquivalenter Mengen zum Aufbau eine Molekelart genügt. In diesem singulären Punkte verhalten sich aber die beiden Systeme der Phasenregel gegenüber auffällig verschieden. Bei vollständigem Gleichgewicht hat das System (CaO, CO_2) im singulären Punkt drei Phasen, das System (NH_3, HCl) zwei Phasen. Diese Verschiedenheit findet in der von Herrn Nernst gewählten Definition der unabhängigen Bestandteile keinen Ausdruck. Ich erkenne an, dass man trotzdem die Nernstsche Definition beibehalten kann, nur muss man dann für den Fall äquivalenter Mengen von NH_3 und HCl mit Roozeboom[4]) eine Einschränkung der Phasenregel aufstellen.

Die von mir gegebene Definition der unabhängigen Bestandteile verlangt im Gegensatze zur Nernstschen eine besondere Betrachtung der erwähnten singulären Punkte; dafür bietet sie aber den Vorteil, dass sie, soweit ich es übersehe, in diesen Fällen keine Einschränkung der Phasenregel erforderlich macht.

---

[1]) Diese Zeitschr. **43**, 113 (1903). [2]) Diese Zeitschr. **43**. 89 (1903).
[3]) Diese Zeitschr. **43**, 92 (1903).
[4]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre, 1. Heft, 34 (1901).

Referate.

16. Untersuchungen über die Bildung organischer Verbindungen von Berthelot (Compt. rend. **132**, 55—57. 1901). Aus den Bestimmungen der Verbrennungswärmen einiger organischer Schwefelverbindungen ergab sich, dass die Substitution des Sauerstoffs durch Schwefel stets dieselbe Wärmetönungsdifferenz verursacht, wie die Substitution des Sauerstoffs im Wasser oder Kohlenhydroxyd durch Schwefel. Die Differenz beträgt im Mittel 51·3 Kal. Die gefundenen Verbrennungswärmen bezogen auf 1 Mol bei konstantem Druck sind wie folgt:

Äthylmerkaptan	C_2H_6S	+ 517·2 Kal.
Amylmerkaptan	$C_5H_{12}S$	+ 992·0 „
Äthylsulfid	$C_4H_{10}S$	+ 829·6 „
Amylsulfid	$C_{10}H_{22}S$	+ 1775·7 „
Allylsulfid	$C_6H_{10}S$	+ 1068·1 „

Die Wärmetönungsdifferenzen in der homologen Reihe sind auch für die Schwefelverbindungen dieselben, wie in andern homologen Reihen.

M. Herschkowitsch.

---

17. Über eine neue Darstellungsweise der Natriumsuperoxydhydrate und deren Eigenschaften von George F. Jaubert (Compt. rend. **132**, 86—88. 1901). Setzt man Natriumsuperoxyd der Wirkung feuchter kohlensäurefreier Luft aus, so kann man die bekannten Hydrate $Na_2O_2{\cdot}2H_2O$ und $Na_2O_2{\cdot}8H_2O$, sowie auch einige dazwischenliegende erhalten. Das Hydrat mit acht Molekülen Wasser lässt sich in der Kälte beliebig lange aufbewahren, bei 30° beginnt es sich merklich zu zersetzen, es löst sich in Wasser unter beträchtlicher Abkühlung; in konzentrierten Säuren löst es sich ohne merkliche Temperatursteigerung. Verf. empfiehlt das Hydrat als bequemes Mittel zur Darstellung von Wasserstoffsuperoxydlösungen. *M. Herschkowitsch.*

---

18. Studien über Urannitrat von Oechsner de Coninck (Compt. rend. **132**, 90—91. 1901). Verf. bestimmte die spezifischen Gewichte verschieden konzentrierter Lösungen von Urannitrat in Salpetersäure, bezw. Schwefelsäure, sowie die Löslichkeit des Urannitrats in Methylalkohol, Äther, Essigester und in konzentrierter Ameisensäure. *M. Herschkowitsch.*

---

19. Über einige Eigenschaften des Natriumsuperoxyds von Forcrand (Compt. rend. **132**, 131—133. 1901). Verf. weist darauf hin, dass er bereits früher schon die von Jaubert mitgeteilten Beobachtungen bezüglich des Natriumsuperoxyds (Ref. 17) veröffentlicht hat. *M. Herschkowitsch.*

---

20. Über die Verbindungen von gasförmigem Ammoniak mit Aluminiumchlorid von E. Band (Compt. rend. **132**, 134—136. 1901). Leitet man in einen mit trockenem Aluminiumchlorid beschickten Ballon ebenfalls trockenes Ammoniakgas ein, so wird letzteres absorbiert, und es entsteht unter beträchtlicher Wärmeentwicklung ein weisses Pulver von der Zusammensetzung $Al_2Cl_6 \cdot 12 H_3N$, das bei 180° 2 Mol NH_3 verliert. Die Verbindung $Al_2Cl_6 \cdot 10 NH_3$ schmilzt bei 380 und siedet bei ungefähr 450°, das Destillat kondensiert sich zu einem weissen Pulver von der Zusammensetzung $Al_2Cl_6 \cdot 2 H_3N$. Bei Temperaturen unter Null vermag Aluminiumchlorid noch mehr Ammoniak aufzunehmen, es bildet sich alsdann eine leicht zersetzliche Verbindung von der Zusammensetzung $Al_2Cl_6 \cdot 18 H_3N$.

M. Herschkowitsch.

---

21. Über die Reindarstellung von Yttrium, Ytterbium und Neo-Erbium von G. und E. Urbain (Compt. rend. **132**, 136—138. 1901). Die seltenen Erden aus dem Gadolinit wurden in die Äthylsulfate übergeführt und aus der wässrigen Lösung mehrfach umkristallisiert, bis nach zehnmaligem Umkristallisieren die Mutterlauge nur noch Yttrium, Erbium und Ytterbium und eine Spur Thorium enthielt. Das Gemisch dieser Substanzen wurde in Nitrate umgewandelt und einem partiellen Fraktionieren unterworfen. Nach 20 Schmelzreihen fanden sich in dem weniger basischen Anteil nur Yttrium und Thorium vor, die nach Wyrouboff und Verneuil getrennt wurden. Das Thorium, das in nur sehr geringen Mengen im Gadolinit vorhanden ist — in 25 kg fanden Verff. nur 1 g —, erwies sich hinsichtlich der Radioaktivität identisch mit dem Thorium aus Thorit. Das Atomgewicht des Ytterbiums wurde zu 172·6, das des Ittriums zu 88·6 gefunden. Die Lösung des Ytterbiums zeigte keine Absorptionsstreifen. Die mittlern Fraktionen zeigen das Spektrum des reinen Neo-Erbiums. *M. Herschkowitsch.*

---

22. Über ein Wolframarsenid und Wolframchloroarsenid von Ed. Defacqz (Compt. rend. **132**, 138—140. 1901). Leitet man einen trockenen Arsenwasserstoffstrom über Wolframhexachlorid bei 350°, so entsteht ein kristallinisches Wolframarsenid von der Zusammensetzung $WoAs_2$. Flüssiger Arsenwasserstoff giebt mit Wolframhexachlorid bei 60—75° ein Chloroarsenid Wo_2AsCl_9.

M. Herschkowitsch.

---

23. Über den Mechanismus der Fermentwirkungen von M. Hanriot (Compt. rend. **132**, 146—149. 1901). Setzt man zur Lipase des Blutes ganz geringe Mengen Säure, so verliert sie zum Teil oder ganz, je nach der Menge der zugesetzten Säure, die Fähigkeit, Fette zu verseifen. Neutralisiert man aber die Säure, so wird die Wirkung der Lipase regeneriert, allerdings nicht augenblicklich, sondern langsam, und zwar desto langsamer, je mehr Säure zugesetzt wurde. Auch eine grosse Verdünnung der mit Säure versetzten Lipase regeneriert dieselbe. Verf. zieht den Schluss, dass die Lipase mit der Säure eine chemische inaktive Verbindung eingeht, die durch das Alkali wieder zersetzt oder durch Wasser dissociiert wird und somit ihre Aktivität wieder erlangt. *M. Herschkowitsch.*

---

24. Untersuchung des Urannitrats von Oechsner de Coninck (Auszug) (Compt. rend. **132**, 204. 1902). Bei schnellem Erhitzen des Urannitrats entsteht

eine rote Modifikation des Uransesquioxyds, die nach längerm Erhitzen teilweise in braunes Oxyd übergeht. Das orangene Uransesquioxyd, das bei mässigem Erhitzen von Urannitrat entsteht, geht bei längerm Erhitzen zum Teil in die rote Modifikation über. *M. Herschkowitsch.*

25. **Bestimmung der Avidität des Phenols auf thermochemischem Wege** von J. Plotnikow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (1) 51—61. 1901). Aus der Neutralisationswärme des Phenols mit Natronlauge berechnet Verf. die Avidität des Phenols gleich 0·0126, bezogen auf die der Schwefelsäure gleich 0·49. *M. Herschkowitsch.*

26. **Über die Vereinigung von Bromaluminium mit Brom und Schwefelkohlenstoff** von W. Plotnikow (Journ d. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (2) 91—94. 1901). Bringt man Brom mit Schwefelkohlenstoff und Bromaluminium zusammen, so erfolgt eine heftige Reaktion, und es entsteht ein gelbes, amorphes Pulver von der Zusammensetzung $AlBr_3Br_4CS$. In Abwesenheit von Bromaluminium reagieren Brom und Schwefelkohlenstoff miteinander nur sehr langsam. *M. Herschkowitsch.*

27. **Über die Doppelsalze aus Nickel-, bezw. Kobaltjodid und Quecksilberjodid** von D. Dobroserdow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (4) 303—309. 1901). Es sind folgende Doppelsalze dargestellt: $NiJ_2.2HgJ_2.6H_2O$, $NiJ_2.2HgJ_2$ und $CoJ_2.2HgJ_2.6H_2O$. *M. Herschkowitsch.*

28. **Über die Zustandsänderungen des Quecksilberjodids** von D. Dobroserdow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (5) 384—387. 1901). Verf. beobachtete, dass rotes Quecksilberjodid bei sehr niedrigen Temperaturen (feste Kohlensäure) in gelbes sich umwandelt. Da nun das gelbe Quecksilberjodid aus dem roten unter Wärmeabsorption entsteht, so hält es Verf. für zweifelhaft, dass es sich in diesem Falle um eine Umwandlung handele. In der That erfolgt auch der Farbenübergang nur allmählich. *M. Herschkowitsch.*

29. **Typen der Doppelsalze des Quecksilberjodids mit Jodmetallen in ihrer Abhängigkeit von der Wertigkeit der letztern** von D. Dobroserdow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (5) 387—392. 1901). Es folgt eine Zusammenstellung der in der Überschrift genannten Doppelsalze, die der Verf., ohne irgend welche Gründe anzugeben, als komplexe Salze der zwei Quecksilberjodwasserstoffsäuren $HHgJ_3$, bezw. H_2HgJ_4 betrachtet. *M. Herschkowitsch.*

30. **Ein neuer Fall der Bildung von blauem (oder grünem) Schwefel von Wöhler** von N. Orlow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (5) 397—399. 1901). Setzt man zu einer Lösung von Schwefelchlorür in Benzol etwas Schwefelwismut, so entsteht auf dem Boden des Gefässes ein Klumpen von dunkelgrüner Farbe. Erwärmt man diesen Klumpen auf 50—70°, so scheidet sich ein grünes Pulver aus, das sich als Schwefel mit Spuren von Schwefelmetall erweist. Die Berührung mit Alkohol wandelt den grünen Schwefel sofort in gelben um. *M. Herschkowitsch.*

31. Zur Bildung der grünen Modifikation des Schwefels von N. Orlow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (5) 400—403. 1901). Verf. beschreibt noch einige Einzelheiten über die Bildung und Eigenschaften des grünen Schwefels.

M. Herschkowitsch.

---

32. Zur Frage über die Nebenreaktion in der Gaskette von Grove von E. Biron (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (5) 474—480. 1901). Verf. teilt seine Beobachtungen mit über die stete Verminderung des Potentials einer platinierten Platinelektrode gegen Salzsäure infolge der allmählichen Auflösung des Platinmohrs. *M. Herschkowitsch.*

---

33. Elektrochemische Studien der Doppelsalze von Wl. Kistjakowsky (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (6) 480—496. 1901). Verf. untersuchte die Zusammensetzung des Bodenkörpers einer mit Jodsilber gesättigten Silbernitratlösung von variabler Konzentration und fand, dass bei einer Konzentration des Silbernitrats zwischen 0·732—1·60 Mol pro Liter der mit der Lösung im Gleichgewicht stehende Bodenkörper die Zusammensetzung $AgNO_3AgJ$ hat, bei einer Konzentration von 1·70—6·50 ist die Zusammensetzung $2AgNO_3AgJ$. Überschreitet die Konzentration des Silbernitrats den Betrag 0·712 nicht, so besteht der Bodenkörper aus reinem Jodsilber. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

M. Herschkowitsch.

---

34. Chemisches Gleichgewicht bei der Reaktion der Reduktion der Salpetersäure mittels Stickoxyds von A. Saposchnikow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (6) 506—516. 1901). Die Abhandlung bildet eine Fortsetzung der vom Verf. im Jahre 1900 im physiko-chemischen Institut zu Leipzig begonnenen Untersuchung und enthält eine Reihe von Gewichtsbestimmungen von Salpeter-, bezw. salpetriger Säure im Momente des Gleichgewichts bei der Sättigung verschieden konzentrierter Salpetersäurelösungen mit Stickoxyd. Die Gleichgewichtskonstante $K = \frac{C^3(HNO_2)}{X^2 C^2(HNO_3)}$ laut Gleichung $HNO_3 + 2NO + H_2O . 3HNO_2$ beträgt bei der Versuchstemperatur von 25° im Mittel 15.10^{-3}. Die Konzentration der Salpetersäure in Mol bewegte sich in den Grenzen zwischen 0·05 und 3·0 pro Liter (siehe B. **39**, 253). *M. Herschkowitsch.*

---

35. Elektrochemische Studien der Doppelsalze von Wl. Kistjakowsky (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (7) 592—621. 1901). Schluss. Verf. mass die elektromotorische Kraft folgender Kette $Ag \mid AgNO_3 + AgJ \parallel AgNO_3 \mid Ag$ und fand, dass der Strom im äussern Kreise sich von der Zelle mit reinem Silbernitrat zu dem mit Jodsilber versetzten bewegte, d. h. der Lösungsdruck der Silberelektrode stieg mit dem Zusatz von Jodsilber. Verf. erklärt dies durch die Bildung komplexer Kationen $Ag_2J^{\cdot\cdot}$. Dem Referenten scheint indes die Erklärung insofern nicht einwandsfrei, als nach früheren Ausführungen des Verf. (Ref. 33) ein Zusatz von Jodsilber zu konzentrierten (über 1·7-norm.) Lösungen von Silbernitrat die Bildung eines unlöslichen Doppelsalzes $2AgNO_3AgJ$ hervorruft und somit die Konzentration der Silberionen vermindert, was zur Erklärung des erhöhten Lösungsdruckes der Silberplatte genügte. In einem besondern Kapitel berichtet Verf. über die Bestimmung der Wanderungsgeschwindigkeit einiger komplexer Anionen. *M. Herschkowitsch.*

---

36. Das Superoxyd und Dioxyd des Praseodyms von P. Melikow und B. Klimenko (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (8) 663—666. 1901). Praseodymbioxyd, PrO_2, giebt mit verdünnter Schwefelsäure Ozon, das Superoxyd, Pr_2O_5, dagegen giebt, wie sonst Superoxyde, Wasserstoffsuperoxyd.

M. Herschkowitsch.

---

37. Über die Allotropie des Tellurs von D. Beliankin (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (8) 670—676. 1901). Entgegen der Behauptung von Berthelot, dass es eine kristallinische und zwei amorphe Modifikationen des Tellurs gäbe, stellte Verf. fest, dass es zwei kristallinische und nur eine amorphe Modifikation giebt. Das spezifische Gewicht des amorphen Tellurs beträgt 6·015, das der beiden kristallinischen 6·338, bezw. 6·156. Die eine kristallinische Modifikation wird erhalten durch langsames Abkühlenlassen des geschmolzenen Tellurs, die andere durch Fällung aus alkalischen Lösungen. Die amorphe Modifikation wurde erhalten durch Fällung mit schwefliger Säure aus sauren Lösungen.

M. Herschkowitsch.

---

38. Angaben über die Verbrennungswärmen cyklischer Verbindungen von Subow (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33**, (8) 708—722. 1901). Es sind Verbrennungswärmen mehrerer Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone und stickstoffhaltiger Verbindungen bestimmt worden. Aus diesen Zahlen lässt sich entnehmen, dass die Verbrennungswärmen der verschiedenen Isomeren sehr nahe einander gleich sind. *M. Herschkowitsch.*

---

39. Einwirkung der unterchlorigen Säure auf Praseodymbioxyd von P. Melikow und B. Klimenko (Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Gesellsch. **33** (9) 739—740. 1901). Im Anschluss an die oben referierte Untersuchung teilen die Verf. noch mit, dass bei Berührung des Praseodymbioxyds mit unterchloriger Säure letztere schon in der Kälte langsam in Chlorsäure übergeht, wobei sich Sauerstoff entwickelt. Ozon konnte nicht nachgewiesen werden.

M. Herschkowitsch.

---

40. Über Doppelverbindungen von Ammoniumthiosulfat mit Silber- und Kupferhalogenüren von A. Rosenheim und S. Steinhäuser (Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 103—111. 1900). Silberchlorid geht bei Berührung mit $(NH_4)_2S_2O_3$ in ein fein kristallinisches Pulver über, das beim Kristallisieren aus Ammoniumthiosulfat glänzende oktaedrische Kristalle von der Zusammensetzung: $AgCl.NH_4Cl.4(NH_4)_2S_2O_3$ gibt. Beim Kochen mit Wasser, ferner durch verdünnte Säuren und Alkalien wird die Verbindung zersetzt. Entsprechende Verbindungen wurden mit *AgBr*, *AgJ*, *AgCNS*, *CuCl*, *CuBr*, *CuJ* und *CuCNS* erhalten. *AgCN* und *CuCN* führten zu Kristallen von veränderlicher Zusammensetzung, die die Verff. mit einem gewissen Vorbehalt für feste Lösungen der Cyanide in Ammoniumthiosulfat ansehen.

Die kristallographische Untersuchung der Salze mit *AgCl*, *AgBr*, *CuCl*, *CuBr* und *CuJ* ergab, dass sie dem quadratisch sphenoidischen System angehören und isomorph sind, die Rhodanide machen hiervon eine Ausnahme.

Der Ref. möchte mit Rücksicht auf die Überschrift nicht unterlassen, die

Vorteile zu betonen, die die Benennungsweise der verschiedenen Oxydationsstufen entsprechenden Salze eines Metalles hat, welche die Oxydationsstufen des Metalles (Cuprohalogenid, resp. Cuprihalogenid) ausdrücklich hervorhebt. Dadurch wird zweifelfrei gesagt, dass die Lösungen wohl hinsichtlich des Kations, nicht aber hinsichtlich des Anions (qualitativ) verschiedenes Verhalten zeigen.

W. Böttger.

---

41. Die Isomorphie zwischen Salzen des Wismuts und der seltenen Erden von G. Bodman (Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 254—279. 1901). Als Ergebnis dieser Arbeit ist der Befund zu nennen, dass die Nitrate und Sulfate des Wismuts mit den entsprechenden Salzen des Didyms Yttriums und wahrscheinlich auch des Lanthans isomorph sind. Die Begründung ist durch die Bestätigung des gesetzmässigen Zusammenhangs zwischen der Zusammensetzung der Mischkrystalle und dem spezifischen Gewicht, resp. dem spezifischen Volumen geführt worden. — Der Verf. hat von den einzelnen Salzpaaren meistens Mischkristalle mit zweierlei Krystallwassergehalt erhalten, z. B. zwischen Didym- und Wismutnitrat einerseits Mischkristalle mit einem Überschuss des erstern und entsprechendem Wassergehalt: $(Di, Bi)(NO_3)_3 + 6H_2O$, anderseits solche mit Überschuss von Wismutnitrat: $(Bi, Di)(NO_3)_3 + 5H_2O$. Lanthan- und Wismutnitrat geben Mischkristalle von der Zusammensetzung: $(Bi, La)(NO_3)_3 + 5H_2O$ und $(La, Bi)(NO_3)_3.6H_2O$. Die Mischkristalle von Didym- und Wismutsulfat haben die Zusammensetzung: $(Di, Bi)_2(SO_4)_3.8H_2O$, resp. $(Di, Bi)(SO_4)_3.9H_2O$(?). Die entsprechenden Mischkristalle mit Lanthansulfat leiten sich von den Formeln: $(La, Bi)_2(SO_4)_3 + 9H_2O$, resp. $(La, Bi)_2(SO_4)_3.5H_2O$ ab, die mit Yttriumsalz von der Formel: $(Y, Bi)_2(SO_4)_3 + 8H_2O$.

Die benutzten Werte für die spezifischen Volume, spezifischen Gewichte u. s. w., die der Verf. bestimmt oder berechnet hat, sind in der folgenden Tabelle zusammengefasst.

	Spez. Vol.	Spez. Gew.	Mol.-Vol.	Modifikation
$Bi(NO_3)_3.5H_2O$	0·3534	2·830	171·3	stabil
$Di(NO_3)_3.5H_2O$	0·4377	2·284	183·2	labil
$Bi(NO_3)_3.6H_2O$	0·3620	2·762	182·0	labil
$Di(NO_3)_3.6H_2O$	0·4447	2·249	193·9	stabil
$Bi_2(SO_4)_3.8H_2O$	0·2827	3·538	240·1	labil
$Di_2(SO_4)_3.8H_2O$	0·3515	2·845	252·0	stabil
$Y_2(SO_4)_3.8H_2O$	0·3937	2·540	240·4	stabil

Die Angabe „labil" bedeutet, dass das betreffende Hydrat unter den Bedingungen nur von den Mischkristallen bekannt ist. *W. Böttger.*

---

42. Die Basis der Atomgewichte (4. Abhandlung) von Bohuslaw Brauner (Zeitschr. f. anorg. Chem. **26**, 186—202. 1901). Der Verf. erörtert in sehr eingehender Weise die pädagogischen Gründe, die gegen die Einführung der Basis $O = 16$ für die Atomgewichte geltend gemacht worden sind, und kommt von dem Standpunkte, dass die Wissenschaft sich nicht nach den Bedürfnissen des Unterrichts zu richten, wohl aber der Unterricht sich den Fortschritten der Wissenschaft anzupassen habe, zu dem Ergebnis, dass die Grundlagen für die pädagogischen Einwände, die geltend gemacht worden sind, des nötigen Gewichtes ent-

behren. Die Abhandlung ist von so grosser Wichtigkeit, dass der Referent sich darauf beschränkt, durch diese Zeilen ohne eine verkürzte Wiedergabe des hauptsächlichsten Inhalts das Interesse darauf zu lenken. *W. Böttger.*

---

43. Über die quantitative Bestimmung des Magnesiums durch organische Basen von W. Herz und K. Drucker (Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 347—349. 1901). Wie *Zn*˙˙, so kann auch *Mg*˙˙ durch Dimethylamin als Hydroxyd mit hinreichender Genauigkeit gefällt werden. An Stelle des Amins kann auch Guanidin verwendet werden. Guanidinkarbonat bewährte sich nicht, vermutlich ist die Reaktion unvollständig. *W. Böttger.*

Bücherschau.

Hermann von Helmholtz von Leo Königsberger. In zwei Bänden. Erster Band, XI + 375 Seiten. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1902. Preis M.8.—.

Während in England jedem einigermassen hervorragenden Manne bald nach seinem Tode sein „Life“ geschrieben zu werden pflegt, steht unsere deutsche biographische Litteratur namentlich im Gebiete der Naturwissenschaften sehr niedrig da. Hat doch beispielsweise selbst das Leben eines Mannes wie Liebig, der wissenschaftlich wie praktisch die tiefgehendsten Einflüsse geübt hat, keine geschlossene Darstellung in einem eigenen Buche erfahren. Um so willkommener wird man den vorliegenden schön gedruckten und mit drei Bildnissen ausgestatteten Band heissen, in welchem die Entwicklungsgeschichte und die wissenschaftliche Arbeit des seinerzeit grössten Physikers nicht nur Deutschlands, sondern der Welt, eine eingehende und sachgemässe Darstellung gefunden hat.

Der Verfasser steht als Mathematiker nicht nur der wissenschaftlichen Lebensarbeit von Helmholtz nahe, er hat auch durch viele Jahre warme persönliche Beziehungen zu ihm unterhalten und ist daher doppelt geeignet, seine grosse und schöne Aufgabe auszuführen. So haben wir denn auch ein in jeder Beziehung vorzügliches Werk von ihm erhalten, dessen Studium einen hohen und dauernden Genuss gewährt, und dessen Bedeutung für die Geschichte der Wissenschaft ausser Zweifel steht.

Der vorliegende erste Band berichtet die Jugendgeschichte, die Studienzeit und den ersten Teil der selbständigen Tätigkeit in Berlin, Königsberg, Bonn und Heidelberg; er schliesst mit Helmholtz zweiter Heirat im Jahre 1861. Die Darstellung ist überall durch zeitgenössische Briefe von Helmholtz selbst und seinen Nächsten belebt und belegt; eine eingehende Analyse der wissenschaftlichen Arbeiten gibt uns gleichzeitig ein ununterbrochenes Wandelbild von der ungeheuern Tätigkeit des Forschers. Von den geschilderten Gestalten tritt besonders plastisch die von Helmholtz Vater, des Potsdamer Oberlehrers hervor, bei dem die Abneigung gegen die unklassische Richtung seines Sohnes mit dem Stolz des Vaters auf dessen Erfolge einen seltsamen Kampf führt.

Der zweite Band des Werkes steht bald zu erwarten; nach seinem Erscheinen werden die Deutschen empfinden dürfen, dass sie einen Teil des Dankes abgetragen haben, den sie ihrem grossen Manne schulden. *W. O.*

Anleitung zur Untersuchung der für die Zuckerindustrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Produkte, Nebenprodukte und Hilfssubstanzen von R. Frühling. Sechste umgearbeitete und vermehrte Auflage, XXI + 505 S. Braunschweig, Vieweg & Sohn 1903. Preis M. 12.—.

Das wohlbekannte Hilfsbuch für das Zuckerlaboratorium hat in der vorliegenden sechsten Auflage wieder die gewissenhafte Fortführung bis auf den gegenwärtigen Stand des Gebietes erfahren, den man von früher her gewohnt ist. So bedarf es keiner besondern Empfehlung, um diesem zuverlässigen Führer seinen weitern Weg zu sichern. *W. O.*

Handbuch der Spektroskopie von H. Kayser. Zweiter Bd., XI + 696 Seiten. Leipzig, S. Hirzel 1902. Preis M. 40.—

Nach verhältnismässig kurzer Zeit ist von dem gross angelegten Werke (35, 508) der zweite Band erschienen, dessen Inhalt für den Physikochemiker von ganz besonderm Interesse ist. Er behandelt in neun Kapiteln folgende Gegenstände: Emission und Absorption. Strahlung fester Körper. Strahlung der Gase. Verbindungsspektra und mehrfache Spektra. Einfluss von Druck, Temperatur und Entladungsart auf die Spektra. Das Aussehen der Spektrallinien. Das Dopplersche Prinzip. Gesetzmässigkeiten der Spektren. Schwingungen des Lichtes im magnetischen Felde.

Über die Darstellungsweise ist wesentlich das früher Gesagte zu wiederholen. Der Verfasser hat mit grosser Sorgfalt die vorhandene Litteratur zusammengestellt und kritisch verarbeitet. Wie er selbst in der Vorrede äussert, sieht er voraus, dass die von ihm ausgeübte Kritik nicht immer und überall Beifall finden kann. Er hätte vielleicht in dieser Beziehung noch mehr erreicht, wenn er bei aller sachlichen Bestimmtheit mehr vermieden hätte, eine gewisse persönliche Schärfe in der Wahl der Ausdrücke, durch welche er sein Missfallen zu erkennen gibt, zur Geltung zu bringen. Es ist natürlich genug, dass man verdriesslich wird, wenn man sich durch viele Seiten einer Abhandlung durcharbeiten muss, um schliesslich festzustellen, das die Mühe nahezu verloren war. Aber es ist nicht nötig, den Leser an diesem Verdruss teilnehmen zu lassen; sagt sich dieser doch schliesslich, dass auch jene verfehlten Arbeiten fast ausnahmelos aus reiner Liebe für die Wissenschaft ausgeführt worden sind, so dass ein ruhiges Ablehnen des Misslungenen mehr dem Geiste der Wissenschaft entspricht, als eine strafende Zurechtweisung.

Zu bemerken ist noch, dass wie beim ersten Bande auch bei diesem einzelne Gegenstände durch besonders geeignete Mitarbeiter behandelt worden sind. So hat H. Konen das Dopplersche Prinzip und Runge die mit dem Zeemann-Effekt zusammenhängenden Dinge dargestellt. *W. O.*

Berichtigung zum Autoren-Register (Band 40, 41, 42).

Seite 720 muss es heissen: Perman, E. P., für Permann, E. H. und Permann, E. P.

Über abnorme Elektrolyte.

Von

P. Walden.

Inhalt:

Einleitung.

In der VII. Reihe seiner klassischen „Experimentaluntersuchungen über Elektrizität" führte Faraday 1834[1]) zum ersten Male den Begriff des Elektrolyts und der Ionen (Anion und Kation) ein und stellte die erste Tabelle auf, welche alle Elemente, bezw. Radikale, umfasst, die a. als Anionen, b. als Kationen auftreten können; im Einklang mit unsern gegenwärtigen Anschauungen[2]) finden wir unter a. tabelliert: Sauerstoff, Chlor, Jod, Brom, Fluor und die andern anorganischen und organischen Säuren, während zu den Kationen b. gerechnet werden: Wasserstoff, Kalium, Natrium, Lithium und die andern Metalle. Faraday spricht zugleich die Vermutung aus, dass möglicherweise „alle verbindbaren Körper, zusammengesetzte wie einfache, in die Klasse der Ionen gehören," ferner, „dass es die nämliche Kraft sei, welche die elektrochemische Zersetzung und die gemeine chemische Anziehung beherrscht[3])", indem „diejenigen Elemente, welche in dem gewöhnlichen Spiel der chemischen Verwandtschaft einander am direktesten entgegengesetzt sind und sich daher mit der grössten Anziehungskraft verbinden, auch am leichtesten an den entgegengesetzten Enden der in Zersetzung begriffenen Körper ausgeschieden werden[4])."

Fünfundzwanzig Jahre später (1859) sprach Hittorf[5]) den folgenden Satz aus: „Alle Elektrolyte sind Salze im Sinne der neuern Chemie.

---

[1]) Ostwalds Klassiker **87, 38f. 94f.**

[2]) Ostwald, Lehrb. der allgem. Chemie **2**[1], **586** (**1893**); Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie **52** (**1901**).

[3]) Ostwalds Klassiker **87, 95.**

[4]) Faraday, Ostwalds Klassiker **87, 39f.**

[5]) Ostwalds Klassiker **23, 124.**

Während der Elektrolyse findet der Austausch zwischen denselben Bestandteilen ihrer Moleküle statt, wie bei der doppelten Wahlverwandtschaft. Je nachdem dieser Austausch in den verschiedenen Elektrolyten . . . schneller oder langsamer vor sich geht, werden . . . die verschiedenen Leitungswiderstände hervorgerufen."

Erst im Jahre 1884 fand die Hittorfsche Ansicht vom Parallelismus zwischen chemischer Reaktionsfähigkeit und elektrolytischer Leitfähigkeit in Arrhenius[1]) eine entsprechende Würdigung und Wiederbelebung, wobei Ostwald[2]) an der Hand seiner Studien über die Masszahlen der Affinität von Säuren in umfangreicher Weise den tatsächlichen Beweis für diesen Parallelismus erbrachte. Die theoretische Unterlage wurde endlich 1887 von Arrhenius[3]) in seiner eine neue Ära eröffnenden Arbeit: „Über die Dissociation der in Wasser gelösten Stoffe", gegeben, welche die elektrolytische Dissociationstheorie begründete.

Unter Zugrundelegung der Lehren von Faraday, Hittorf, Arrhenius, Ostwald u. a. beantwortet sich nunmehr die Frage: Welche Stoffe können Ionen bilden? — kurz dahin, dass es die Salze (wozu auch Säuren und Basen zu rechnen wären), d. h. eine Gruppe von binär zusammengesetzten Stoffen sind, welche 1. durch eine besondere Bereitwilligkeit zu chemischen Reaktionen, und 2. durch eine besondere Schnelligkeit, mit der diese an ihnen verlaufen, ausgezeichnet sind, wobei 3. diese chemischen Reaktionen nicht zwischen beliebigen Elementen der Salze, sondern zwischen besondern Bestandteilen oder Spaltungsstücken, den Ionen, erfolgen[4]). — Es kann nicht geleugnet werden, dass diese von der modernen Chemie gegebene Definition der grossen Klasse der anorganischen und organischen Salze, bezw. der Säuren und Basen, sich sehr wohl anpasst; namentlich liefert die analystische Chemie hierfür ein umfangreiches Belegmaterial, indem „die hier verwendeten Reaktionen so gut wie ausschliesslich Ionenreaktionen sind[5])". Anderseits kann jedoch nicht verkannt werden, dass gerade das Gebiet der analytischen Reaktionen an einer grossen Einseitigkeit leidet, indem hier fast ausnahmslos die Reaktionen 1. in wässriger Lösung verlaufen, und 2. zwischen den Typen der (wahren) Säuren, Basen und deren Kombinationen zu Salzen sich abspielen, sowie 3. nur die relativ einfach gebauten (anorganischen) Körper betreffen.

---

[1]) Bih. t. K. Sv. Akad Handl. 1884.

[2]) Journ. f. prakt. Chemie **30**, 93 (1884). [3]) Diese Zeitschr. **1**, 631 (1887).

[4]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie 391 (1899).

[5]) Ostwald, Wissenschaftl. Grundlagen der analyt. Chemie 51 (1901).

Hiernach muss zugestanden werden, dass die oben formulierten Kennzeichen eines „Elektrolyts", sowie die bisherigen Kenntnisse von der Art der Ionen keinesfalls eine erschöpfende Bedeutung haben können, — sind sie das Ergebniss der Untersuchung von einfach gebauten Salzen, Säuren und Basen, vornehmlich an wässrigen Lösungen abgeleitet, so müssen naturgemäss — bei fortschreitendem Studium 1. der viel mannigfaltigern organischen Körper, deren chemischer Charakter oft die widersprechendsten Reaktionen mit gleicher Leichtigkeit zulässt, 2. der bisher nicht genug erforschten nichtwässrigen Lösungen — unsere Ansichten ebenfalls einen Fortschritt, eine Wandlung und Anpassung durchmachen. Wenn wir eine Umschau über das heterogene Material der organischen Stoffe und Reaktionen abhalten, so können wir unschwer Tatsachen und Verbindungen entdecken, die nicht ohne weiteres dem geläufigen Schema vom Verhalten und Typus eines sog. „Salzes" sich einfügen, oder die bei vielen Analogien mit dem Verhalten der Elektrolyte trotzdem als Nichtelektrolyte gelten, da ihr Typus ein gänzlich abweichender und ihr elektrolytisches Verhalten unbestimmbar ist.

Erstens ist zu bemerken, dass es keine zusammengesetzten Stoffe geben dürfte, welche nicht eine Tendenz zu chemischen Reaktionen aufweisen, — die Schnelligkeit dieser Reaktionen ist ihrerseits ein sehr dehnbares Kriterium und hängt von einer sehr grossen Schar von Faktoren ab (Natur des Lösungsmittels, Konzentration, Temperatur u. a.), sie schwankt selbst bei Stoffen mit ausgesprochenem „Salztypus" innerhalb der weitesten Grenzen[1]. — Was nun, zweitens, das Merkmal der elektrolytischen Leitfähigkeit betrifft, so ordnen wir gewöhnlich die Stoffe in die zwei Gruppen der Elektrolyte und Nichtelektrolyte, bezw. Leiter und Nichtleiter; „Nichtelektrolyte sind die organischen Verbindungen mit Ausnahme der typischen Säuren, Basen und Salze, ferner die Lösungen aller Stoffe in Lösungsmitteln, wie Benzol, Schwefelkohlenstoff, Äther und dgl.; Lösungen in Alkohol bilden einen Übergang zu den Elektrolyten...[2]". Leiter oder „Elektrolyte sind die Salze in wässriger Lösung, wobei unter dem Namen Salz hier . . . auch Säuren und Basen einbegriffen sein sollen . . .[2]". Es ist ohne weiteres ersichtlich, dass diese Teilung nur eine künstliche sein kann, sie ist bedingt und wird verschoben je nach den Bedürfnissen und den Hilfsmitteln der Forschung. Die Natur macht ja keine Sprünge. Bereits

[1] Ostwald, Wissenschaftl. Grundlinien der analyt. Chemie 54 (1901).
[2] Ostwald, loc. cit. 53 (1901).

1881 hat Helmholtz[1]) die Ansicht ausgesprochen, dass alle Körper Elektrolyte sind und ein erkennbares Leitvermögen haben, was er auch durch Versuche zu belegen versucht hat. Diese Ansicht findet immer mehr Verbreitung; ich citiere nur die autoritativen Worte Ostwalds[2]): „Als absolut undissociiert sind auch die andern genannten Stoffe und Lösungen nicht anzusehen (d. h. die bei den Nichtelektrolyten eben namhaft gemachten), wie es auch keine absoluten Nichtleiter gibt; die Grenze lässt sich hier wie in ähnlichen Fällen nur dort ziehen, wo für die vorhandenen Hilfsmittel das Gebiet des Mess- und Beobachtbaren aufhört[3]).“ Tatsächlich werden diese Schranken verschoben, indem bei kontinuierlicher Weiterarbeit unter Benutzung der herrschenden Methoden immer mehr Stoffe als Elektrolyte erkannt werden, Stoffe, welche — bis vor kurzem noch — weder theoretisch, noch praktisch als elektrolytische Leiter angesehen werden durften. — Es sei nur an einzelne prägnante Fälle erinnert: an die Ureïde und Isonitrosoderivate (Trübsbach[4]), Tetrazolderivate und Nitramidokörper (Baur[5]), Rhodozon-, Krokon- und Leukonsäure (Coffetti[6]), an die ungeheure Schar abnormer Elektrolyte, welche durch die originellen Studien von Hantzsch und seinen Schülern[7]) erschlossen worden sind (Nitro- und Isonitro-, Cyan- und Isocyan-, Laktam- und Laktim —, Oxyazo-, Diazokörper, Nitrosamine, Nitrolsäuren, d-Oximidoketone, Pseudoammoniumbasen, Isoamide und Säureamide u. a.) an die Klasse der amphoteren Elektrolyte, welche Bredig[8]) und Winkelblech[9]) erschlossen haben, an die Untersuchung von Frenzel[10]) über die Ionenspaltung des Ammoniaks (NH_3), an die Studien von Guinchant[11]) über die Cyanessigester, -malonester, Acetessigester; an die elektrolytische Dissociation

---

[1]) Vorträge und Reden II, 274 (1896).

[2]) Wissenschaftl. Grundlinien der analyt. Chemie 51 (1894), bezw. 53 (1901), vergl. auch Lehrbuch der allgem. Chemie 2¹, 788 (1893).

[3]) Vergl. auch Euler, Diese Zeitschr. 36, 645 (1901).

[4]) Diese Zeitschr. 16, 709 (1895).

[5]) Diese Zeitschr. 18, 183 (1895); 23, 409 (1897), Lieb. Ann. 296, 95.

[6]) Gazz. chim. 30, II, 235 (1900).

[7]) Ber. d. d. chem. Ges., namentlich 32, 575. 600. 607. 628. 641. 1691. 1703. 1717. 1723. 3066. 3109. 3132. 3137. 3148; 33, 278. 752. 2147. 2158. 2161. 2179. 2201. 2517. 2542. 2544; 34, 822. 841. 2506. 3141 ff. Hantzsch hat durch diese Studien die „Ionisationsisomerie“ begründet (Ber. d. d. chem. Ges. 32, 582. 3088. 3102; 33, 2168).

[8]) Zeitschr. f. Elektrochemie 6, 33 (1900).

[9]) Diese Zeitschr. 36, 546 (1901).

[10]) Zeitschr. f, Elektrochemie 6, 486 ff. (1900).

[11]) Diese Zeitschr. 24, 174 (1897); vergl. Muller, Bull. soc. chim. (3) 27, 1011 (1902)

der Hydroresorcine u. a. (v. Schilling und Vorländer[1]), der Harnsäure (His und Paul[2]), der schwächsten Säuren (Walker[3]), der Quecksilbersalze vom Amido- und Stickstoffkörper (Behrend; Kieseritzky; Ley und Kissel[4]); an die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren (Smith[5]), an die Dissociation mehrwertiger Salze organischer Säuren (Calame[6]); an das Studium der Amidokörper, Betaine Thetine (Carrara und Rossi[7]); an Billitzers[8]) Untersuchungen über die saure Natur des Acetylens, an das Wasserstoffsuperoxyd[9]) als Säure u. s. w.

Während die citierten Untersuchungen an wässrigen Lösungen vollführt worden sind, hat die Erforschung der Lösungen in (wasserfreiem) flüssigem Ammoniak nicht minder überraschende Ergebnisse gezeitigt: Cady[10]) wies die (elektrolytische) Leitfähigkeit der Metalle *Na, K, Li* nach; Franklin und Kraus[11]) bewiesen die elektrolytische Natur von Säureamiden und Imiden, sowie von Nitrokohlenwasserstoffen und Schwefel; auch das flüssige Schwefeldioxyd[12]) (Walden und Centnerszwer), die anorganischen Chloride ($AsCl_3$, $POCl_3$, $SOCl_2$, SO_2Cl_2 u. a.; H_2SO_4, $SO_2(OCH_3)_2$ u. a. (Walden[13]) der flüssige Cyanwasserstoff[14]) (Centnerszwer, Kahlenberg und Schlundt) als Ioni-

[1]) Lieb. Ann. **308**, 184 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **36**, 240 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **32**, 137 (1900).

[4]) Behrend, Diese Zeitschr. **11**, 466 (1893). — Kieseritzky, Diese Zeitschrift **28**, 385 (1899). — Ley und Kissel, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1357 (1899).

[5]) Smith, Diese Zeitschr. **25**, 144 (1898). — Wegscheider, Monatshefte **23**, 317 ff. 599 (1902). — Miolati, Gazz. chim. **31**, 93 (1901). Vergl. auch die Elektrosynthesen von Brown und Walker, Lieb. Ann. **261**, 107; **274**, 41.

[6]) Diese Zeitschr. **27**, 401 (1898).

[7]) Jahrbuch der Elektrochemie **4**, 43 (1898).

[8]) Monatshefte f. Chem. **23**, 489. 502 (1902).

[9]) Bredig, Zeitschr. f. Elektrochemie **7**, 622. — Calvert, Diese Zeitschr. **38**, 513 (1901). — Vergl. auch Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1172 (1902).

[10]) Journ. Phys. Chem. **1**, 707. — Franklin und Kraus, Amer. Chem. Journ. **23**, 306; **20**, 850; **28**, 83 (1902). — Legrand, Thèse. Paris 1900. — Nernst, Zeitschrift f. Elektrochemie **6**, 42 (1900).

[11]) Americ. Chem. Journ. **23**, 277 (1900); **24**, 89 (betreffs des Schwefels vergl. auch Moissan, Compt. rend. **132**, 510).

[12]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899). — Walden und Centnerszwer, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg, Juni 1901; sowie Diese Zeitschr. **39**, 513 (1902); Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 145 (1902).

[13]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1902).

[14]) Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 217 (1901). — Kahlenberg und Schlundt, Journ. Phys. Chem. **6**, 447 (1902). Da in dieser Arbeit L. Kahlen-

sierungsmittel haben neue Tatsachen und Ausblicke eröffnet und versprechen reiche Früchte für die Zukunft. — Schliesslich sei auf einige der neuesten zahlreichen Untersuchungen von organischen Lösungen hingewiesen, so z. B. auf die Arbeiton von Carrara[1]), Dutoit und Aston[2]), Dutoit und Friderich[3]), Kahlenberg und Lincoln[4]), Lincoln[5]), Euler[6]), Naumann[7]) u. a.; Carrara[8]) vermochte die elektrolytische Dissociation und deren Grad für den Methylalkohol, also das Ion $CH_3O(')$ nachzuweisen. —

Ausserdem können wir nicht umhin, der grossen Schar überaus reaktionsfähiger Stoffe und sehr schnell verlaufender Reaktionen hier zu gedenken, die auf dem Gebiete der organischen Chemie liegen. Trotzdem nun diese Merkmale für die Klasse der

berg, sowohl hinsichtlich des Cyanwasserstoffs, als auch der zahlreichen anorganischen Ionisierungsmittel, die von mir aufgefunden worden sind, Prioritätsansprüche geltend macht, indem er von unrichtigen Prämissen ausgeht, so sehe ich mich veranlasst, zu betonen, dass die Arbeiten Kahlenbergs und seiner Schüler keinen Einfluss auf meine Untersuchungen, bezw. mein Arbeitsprogramm ausüben konnten, da 1. die erste Studie dieses Forschers (Journ. Chem. Phys. **3**, **12**. **1899**), welche einige qualitative Daten über die ionsierende Kraft von PCl_3, $AsCl_3$, $SnCl_4$ enthält, mir leider nicht bekannt war beim Zusammenfassen meiner vorläufigen Messungen am Schwefeldioxyd (Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862. 1899), welche bereits 1898 begonnen worden waren (vergl. Diese Zeitschr. **39**, 513. 1902), 2. meine eingehenden Untersuchungen an den anorganischen Lösungs- und Ionisierungsmitteln (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **25**, 209. 1900; **29**, 371. 1902), von ganz andern Gesichtspunkten unternommen wurden, und als einfache Fortsetzung meiner SO_2-Arbeit erscheinend, die Stoffe BCl_3; $SiCl_4$; $SnCl_4$; PCl_3, $POCl_3$, $AsCl_3$, $AsBr_3$, $SbCl_3$, $SbCl_5$; SO_3, S_2Cl_2, $SOCl_2$, SO_2Cl_2, H_2SO_4, $ClSO_3H$, $SO_2(OCH_3)_2$; Br_2, — d. h. Stoffe, die dem ganzen periodischen System entlehnt worden sind, umfassen; 3. von mir 1900 (Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 210. 212ff.) ausdrücklich angezeigt war, dass ich die genannten Lösungsmittel auch auf ihre Dielektrizitätskonstanten studieren werde, während der Schüler Kahlenbergs, Herr Schlundt, ohne solches zu beachten, für die von mir zuerst erkannten anorganischen Lösungs- und Ionisierungsmittel 1901 (Journ. Phys. Chem. **5**, 503) die D.-C. mitteilte; 4. die Mithereinbeziehung des Cyans und Cyanwasserstoffs durch Centnerszwer (diese Zeitschr. **39**, 217. 1901) auf Grund der einfachen Tatsache (vergl. loc. cit.) erfolgte, dass von mir sehr zahlreiche organische Cyanverbindungen RCN als gute Ionisatoren erkannt worden sind, wonach der einfachste Typus (hier HCN) erst recht ionisieren sollte, was auch tatsächlich zutraf.

[1]) Gazz. chim. **26**, I, 119; **27**, I, 207ff. (1897).

[2]) Compt. rend. **125**, 240 (1897).

[3]) Bull. Soc. Chim. (3) **19**, 321 (1898).

[4]) Journ. Phys. Chem. **3**, 12 (1899).

[5]) Journ. Phys. Chem. **3**, 457 (1899).

[6]) Diese Zeitschr. **28**, 619 (1899).

[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 999 (1899).

[8]) Gazz. chim. **27**, I, 207. 422 (1897).

„Salze“ im oben definierten Sinne gelten, werden gewöhnlich weder die in Frage kommenden Reaktionen als Ionenreaktionen, noch die dabei beteiligten Stoffe als Elektrolyte gedeutet. Nachstehend setze ich die bekanntesten dieser Reaktionen hierher, um — wie mir scheint — die herrschende Inkonsequenz in unsern Anschauungen zu illustrieren. Z. B.:

1. Esterbildung:
   a. Säure + Alkohol (ev. + wenig konzentrierter H_2SO_4) = Ester + H_2O,
      $R.COOH + R'OH = R.COOR' + H_2O$ (in alkoholischer Lösung).
   aa. $HONO$ (aus $NaNO_2 + H_2SO_4$) + $C_6H_5CH_2OH = C_6H_5CH_2 - O - NO + H_2O$ (v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 755) [in wässriger Lösung].
   b. Säurechlorid + Alkohol = Ester + HCl,
      $RCOCl + R'OH = RCOOR' + HCl$ (in alkoholischer Lösung).
   c. Salz (des Ag u. a.) + Halogenalkyl (z. B. Jodalkyl) = Ester + Halogenmetall: $R.COOAg + R'J = R.COOR' + AgJ$ (in ätherischer Lösung).
   d. Säure + Diazomethan = Ester + Stickstoff,
      $R.COOH + CH_2.N{=}N = R.COOCH_3 + N_2$ (in ätherischer Lösung) (v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 501. 1898).

1a. Verseifung:
   a. Ester + Alkali = Salz + Alkohol
      $R.COOR' + KOH = R.COOK + R'OH$
      (in wässriger oder alkoholischer Lösung).
   b. Die Ester der anorganischen Säuren (Borsäure, phosphorige Säure, arsenige Säure, schweflige Säure u. s. w.) verseifen sich äusserst leicht durch Wasser, desgleichen verseifen sich partiell die Ester zahlreicher organischer Oxysäuren durch Wasser; organische Ester werden durch Behandeln mit wässrigen (Mineral-)Säuren verseift.

2. Amidbildung:
   a. $R.COOR' + NR''H_2 = R.CONR''H + R'OH$ (in alkoholischer Lösung).
      Säureamid
   b. $RCOBr + 2NR'H_2 = R.CONR'H + NR'H_2.HBr$
      (z. B. in Benzollösung).

3. Ersatz des Hydroxyls durch Halogen:
   a. $3ROH + PJ_3 = 3R.J + H_3PO_3$.
   b. $R.CH(OH)COOR' + PCl_5 = R.CHCl.COOR' + HCl + PCCl_3$
      (z. B. in Chloroform- oder Benzollösung).

4. Ersatz des Halogens durch Hydroxyl, durch die Amido- und Nitrogruppe:
   a. Säurechlorid + Wasser = Säure + Chlorwasserstoff
      $R.COCl + H_2O = RCOOH + HCl$
      in feuchtem Äther, Chloroform u. s. w.
   b. $PCl_3 + 3H_2O = P(OH)_3 + 3HCl$.
   c. $(CH_3)_2CBr.COOH + H_2O = (CH_3)_2C(OH).COOH + HBr$.
   d. $CH_2Cl.COOC_2H_5 + 3NH_2(CH_3) = CH_2NH(CH_3).CONHCH_3 + NH_2(CH_3)HCl + HOC_2H_5$.
   e. $C_2H_5J + AgNO_2 = C_2H_5NO_2 + AgJ$ (V. Meyer).

5. Ersatz des Wasserstoffs durch die Nitrogruppe:

a. $C_6H_5.H + HONO_2 = C_6H_5.NO_2 + H_2O$ (Nitrobenzol).

b. $R.OH + HONO_2 = R.O(NO_2) + H_2O$ (z. B. Nitroäpfelsäureester). in Gegenwart von konzentriertem H_2SO_4.

6. Ersatz der Amidogruppe durch die Diazogruppe, bezw. durch Hydroxyl oder Halogen:

a. $C_6H_5NH_2.HNO_3 + HNO_2 = C_6H_5N:N.NO_3 + 2H_2O$.

b. $R.NH_2 + HNO_2 = R.OH + H_2O + N_2$.

c. $\begin{array}{l} NH_2.CH.COOH \\ \quad | \\ CH_2.COOH \end{array} + NOCl = \begin{array}{l} Cl.CHCOOH \\ \quad | \\ CH_2.COOH \end{array} + N_2 + H_2O$

(in wässrigen Lösungen unter starker Kühlung; Walden-Tildensche Reaktion).

7. Einführung von Alkylgruppen:

a. $Na.CH\begin{array}{l} /COOR \\ \\ \backslash COOR \end{array} + R'J = R'CH\begin{array}{l} /COOR \\ \\ \backslash COOR \end{array} + NaJ$ (in alkoholischer Lösung).

b. $R.CONHNa + R'J = R.CONHR' + NaJ$ (in Alkohol, Xylol u. a.).

c. $2R.OH + 2R'J + Ag_2O = 2R.OR' + 2AgJ + H_2O$ (Alkyljodid als Lösungsmittel) (Purdies Reaktion).

8. Einführung von Benzoylgruppen, Säureresten (CH_3COO- u. s. w.).

a. $CH_3CO.CH_2.COOC_2H_5 + C_6H_5COCl$ (+ wässriges Alkali) $= CH_3.COCH(C_6H_5CO).COOC_2H_5$ (Schotten-Baumannsche Reaktion).

b. $\begin{array}{l} H_2C.COOC_2H_5 \\ \quad \backslash \\ HC(OH).COOC_2H_5 \end{array} + CH_3COCl = \begin{array}{l} H_2C.COOC_2H_5 \\ \quad | \\ HC(OOCCH_3).COOC_2H_5 \end{array}$

(in indifferentem Lösungsmittel).

9. Austausch der Halogene gegeneinander oder gegen Cyan:

a. $CH_2Cl.COOR + MeJ = CH_2J.COOR + MeCl$ (in alkoholischer Lösung).

b. $CH_2.Cl.COOC_2H_5 + KCN = CH_2(CN)COOC_2H_5 + KCl$.

Während diese zufällig herausgegriffenen lebhaften Reaktionen an zusammengesetzten Körpern sich abspielen, Umsetzungsreaktionen repräsentieren[1]), sei noch erinnert:

10. an die Reaktionen zwischen zusammengesetzten Stoffen und Elementen, z. B.:

$ROH + Na = RONa + H$ (bezw. $H_2O + Na = NaOH + H$), Alkohol + metallisches Natrium

$HCH\begin{array}{l} /COOR \\ \\ \backslash COOR \end{array} + 2Na = NaCNa\begin{array}{l} /COOR \\ \\ \backslash COOR \end{array} + H_2$

Malonester

[1]) Vergl. auch die nicht uninteressanten Umsetzungsreaktionen: $Hg(CH_3COO)_2 + 2CH_3J = HgJ_2 + 2(CH_3COOH + CH_3OH)$ [Compt. rend. **130, 1622**] und: $2C_2H_5J + S_2Cl_2 = S_2J_2 + 2C_2H_5Cl$ (Americ. Chem. Journ. **17, 53**).

$R.CO.NH_2 + Na = R.CO.NHNa + H$
Säureamid,
oder $R.H + Cl_2 = RCl + HCl$
Kohlenwasserstoff,

sowie 11. an die lebhaften Reaktionen zwischen Elementen allein, z. B.:
$P + Cl_3$ u. a.,
$S + Cl_2$ u. s. w.
Metalle und Halogene u. s. w.

12. Es sei hier auch der interessanten und wichtigen Versuche von Kahlenberg[1]) gedacht, welche in Nichtleitern, bei Abwesenheit von elektrolytischer Dissociation, vollführt wurden und momentan verlaufende Reaktionen betreffen, und zwar:
zwischen Kupferoleat und HCl-Gas, Nickel- u. Kobaltoleat + HCl-Gas } geben in Benzollösung Metallchloride (unlöslich).
Kupferoleat und $SnCl_4$ geben momentan $CuCl_2$ und Zinntetraoleat, analog verhalten sich PCl_3, $AsCl_3$ und $SiCl_4$ gegenüber dem Kupferoleat u. s. w.

Das Studium der wässrigen Lösungen hat, wie bereits oben angedeutet worden ist, die allgemeine Tatsache ergeben, dass alle unmessbar oder überaus schnell verlaufenden Reaktionen an Stoffen sich abspielen, für welche parallel das Vorhandensein von Ionen in messbarer Menge nachgewiesen werden kann, wodurch der Schluss nahegelegt wird, dass diese Reaktionen in erster Linie an das Vorhandensein von Ionen gebunden sind, — was ja als eine Konsequenz der elektrolytischen Dissociationstheorie erscheint. Anderseits sind nach dem Massenwirkungsgesetz die Konzentration der wirkenden Bestandteile und die Reaktionsgeschwindigkeit einander proportionale Grössen; hieraus ergibt sich der weitere naheliegende Schluss, dass auch die — zwischen organischen Körpern und in nicht wässrigen Lösungen — weniger schnell, mit messbarer Geschwindigkeit verlaufenden Reaktionen durch das Vorhandensein von Ionen bedingt sind.

Mit Bezugnahme auf die oben citierten Beispiele schnell verlaufender organischer Reaktionen entsteht nunmehr die Frage:

1. Sind alle leicht reagierenden Stoffe zugleich Elektrolyte? Unter Zugrundelegung des eben Ausgeführten entsteht die etwas anders lautende Frage:

2. Sind die Ionen stets die Bedingung chemischer Vorgänge? Bereits oben haben wir die Ansicht von Helmholtz citiert, nach welcher alle Körper Elektrolyte sind und ein erkennbares Leitvermögen,

---

[1]) Journ. Phys. Chem. **6**, 1 (1902). Vergl. hierzu Bodländer, Chem. Zeitschrift **2**, 113f. (1902).

also eine mehr oder weniger erhebliche Ionenkonzentration besitzen. Wenn auch langsam und vereinzelt, so vollzieht sich tatsächlich eine Umwertung unserer theoretischen Ansichten im Sinne dieser Helmholtzschen Ansicht und in Anpassung an die Prinzipien der Arrheniusschen Dissociationstheorie.

Schon 1890 sprach L. Meyer[1]) folgendes aus: „Die (elektrolytische) Dissociation scheint in den meisten Fällen die Vorbedingung des chemischen Umsatzes zu sein; denn gerade die im hohen Grade dissociationsfähigen Elektrolyte, sind die zu Umsetzungen am meisten geneigten Stoffe . . .“ „Es scheint für den Eintritt eines Umsatzes zu genügen, dass wenigstens einer der vorhandenen Stoffe dissociationsfähig sei, auch wenn es die andern nicht sind.“ (Beispiel: $C_6H_6 + HO \mid NO_2 = C_6H_5NO_2 + HOH$, wo HO und NO_2 die Ionen der Salpetersäure sind, während Benzol so gut wie gar nicht dissociationsfähig ist[1]).)

Alsdann formulierte 1893 Ostwald[2]) den Zusammenhang zwischen dem Eintritt chemischer Reaktionen und dem Vorhandensein von Ionen folgendermassen: „Es liegt nahe, ... auch für den Fall, dass die Stoffe vor und nach dem Vorgang, Nichtelektrolyte sind, die Reaktionen als zwischen Ionen erfolgend“, anzusehen. Denn da es wahrscheinlich keine absoluten Nichtleiter gibt, wird man in allen Fällen die Möglichkeit haben, die Existenz wenigstens einiger Ionen anzunehmen.“

Nach diesem Vorgang mehrt sich langsam die Zahl der Ansätze, chemische Vorgänge, oder abnormes physikalisches Verhalten von organischen Stoffen in organischen oder indifferenten Solvenzien unter Zuhilfenahme der Ionentheorie zu deuten; meist geschieht dies nur in bescheidenen Grenzen und mit merklicher Unsicherheit, — und solche Anläufe finden meist keine Beachtung oder selbst eine Zurückweisung. Es seien einzelne dieser Versuche hier angeführt. Ausgehend von der Möglichkeit der Ionenbildung bei den Na-substituierten Malonsäureestern $\left(Na\,CH\begin{matrix}\diagup COOC_2H_5\\ \diagdown COOC_2H_5\end{matrix}\right)$, sowie Methantrikarbonsäureestern $\left(Na\,C\equiv(COOC_2H_5)_3\right)$, unternahm Mulliken[3]) den ersten erfolgreichen Versuch (1893), Elektrosynthesen auf Grund der Anlagerung der Esterionen durchzu-

[1]) Grundzüge der theoret. Chemie **171. 173. 196** (1890); vgl. auch Ostwald, Grundriss **440f.** (1899).

[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie **2[1], 788f.** (1893); Grundriss **392** (1899).

[3]) Americ. Chem. Journ. **15, 523** (1893); vergl. Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **36,** 268 (1903).

führen; Weems[1]) dehnte (1894) diese Versuche auch auf die alkylsubstituierten Malonsäureester aus, welche (in absolutem Alkohol) ebenfalls die Ionen $Na^{\cdot}$ und $CR\begin{matrix} \diagup COOC_2H_5 \\ \diagdown COOC_2H_5' \end{matrix}$ lieferten, bezw. deren Zusammentritt zu Tetrakarbonsäureestern ergaben; auch Acetessigester verhält sich analog[1a]). Frankland und Pickard[2]) (1896) suchten die abnormen optischen Drehungen der Diacetylglycerinsäureester durch eine in Benzollösung eingetretene elektrolytische Dissociation in Säure- und Alkylion zu erklären.

van't Hoff[3]) hat (1898/99) in seinen „Vorlesungen" sehr eingehend den chemischen Charakter der Elemente in deren einfachen Verbindungen diskutiert; indem er zwischen positivem oder Metallcharakter und zwischen negativem oder Metalloidcharakter unterscheidet, untersucht er die Übertragung der Elektroaffinität, resp. des positiven oder negativen Charakters auf die Gruppe, in die das Element eintritt, konstatiert die damit zusammenhängende Fähigkeit zur Bildung von negativen oder positiven Ionen und die Lockerung der Bindung in organischen Körpern und untersucht den Mechanismus der Verseifung von Estern durch Säuren, resp. Basen, bei ersteren lässt er das Wasserstoffion wirksam sein und nimmt den Vorgang nach folgender Gleichung an: $R.COOR_1 + (H^{\cdot}) = (RCO^{\cdot}) + HOR_1$ (Alkohol); $(RCO^{\cdot}) + H_2O = RCOOH + (H^{\cdot})$; es wird also das Ion z. B. (CH_3CO), Säureradikalion angenommen; bei der Verseifung durch Basen wirkt das HO-Ion: $R.COOR_1 + (HO') = (RCOO') + HOR_1$.

In anderer Weise, jedoch ebenfalls unter der Annahme von negativen und positiven Atomen und Gruppen, unternimmt A. Michael[4]) (1899) eine systematische Deutung und Vorausbestimmung der Reaktionen der Substitution, Addition u. s. w. in organischen Verbindungen.

Kullgren[5]) (1898) wiederum leitet auf Grund der Beinflussung

---

[1]) Americ. Chem. Journ. **16, 569** (1894).

[1a]) Vergl. auch Zelinsky, Journ. der russ. physik.-chem. Gesellsch. **26**, 608 (1894); Elektrolyse der wässrigen Lösung des *Na*-Salzes des Nitroisopropans.

[2]) Journ. Chem. Soc. **1896, 123** (siehe auch: Diese Zeitschr. **21, 324** (1896).

[3]) Vorlesungen III, 80ff. 105ff. 117. 129 (1900). In den „Ansichten über die organ. Chemie" I, 38. 53 — betrachtet van't Hoff den Methylalkohol stärker basisch als Wasser.

[4]) Journ. f. prakt. Chem. (N. F.) **60, 255ff. 316. 319. 333. 360. 432f. 441** (1899). — Vergl. auch Vorländer, Ber. d. d. chem. Ges. **34, 1632** (1901).

[5]) Diese Zeitschr. **37, 613** (1901); **41, 407** (1902); vergl. auch Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20, 470** (1899).

der Verseifungsgeschwindigkeit durch Zusatz von Neutralkörpern eine Ionenbildung des Essigesters und des Rohrzuckers[1]) ab, wobei letzterer sich wie eine Säure verhält, eine Ansicht, die durch weitere Versuche von Madsen[2]) (1899), Euler[3]) (1899), Martin[4]) (1901), Cohen[5]) (1901) gestützt, und für andere Zucker (Invertzucker, *d*-Glukose, *d*-Fruktose, Mannit) nachgewiesen wurde (Cohen); Osaka[6]) konnte sogar die Dissociationskonstante der *d*-Glukose berechnen. Euler[7]) (loc.) macht die Bildung des Essigsäureions CH_3CO', Alkylions $C_2H_5^{\cdot}$, sowie des Alkylions C_2H_5O'[7]), wahrscheinlich (s. o. van't Hoffs Annahme der Ionen $R.CO'$, sowie Carraras Nachweis des Ions CH_3O'). Knorr[8]) versucht die Reaktion zwischen Äthylenoxyd und NH_3 durch die Bildung von NH_2-Ionen zu erklären (1899); Brühl[9]) führt die Tautomerisation der Enole auf eine vorherige elektrolytische Dissociation derselben zurück. Walden[10]) unternimmt den Versuch, die bei den Substitutionen beobachtete optische Inversion der Halogensäuren durch die Dissociation derselben unter Bildung eines Halogenions zu deuten, worauf also z. B. eine Brombernsteinsäure auch ein Bromion liefern könnte. Von Lobry de Bruyn und Steger[11]) wird die Bildung der gewöhnlichen Äther unter der Annahme erläutert, dass die Alkyljodide, z. B. CH_3J, C_2H_5J, zum Teil in Ionen $CH_3^{\cdot}$, $C_2H_5^{\cdot}$, J' zerfallen sind.

L. Brunner[12]) wies an dem Beispiel der Bromierung des Benzols und des Anilins nach, dass hierbei ein Parallelismus zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und elektrolytischer Dissociation besteht.

---

[1]) Vergl. auch Arrhenius, Diese Zeitschr. **4**, 233 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **36**, 290 (1901).

[3]) Diese Zeitschr. **32**, 348 (1900); **36**, 405. 646. — Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3302; **34**, 1568 (1901), — Diese Zeitschr. **40**, 498 (1902). Gegen die Annahme einer Ionenreaktion bei der Zuckerinversion spricht sich E. v. Lippmann aus: Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3506; **34**, 3747 (1901); desgl. Rohland, Chemiker-Zeitung 1901, 1006; gegen die Ionenspaltung bei den Estern: vergl. v. Pechmann, Ber. d. d. chem. Ges. **31**, 503. — Wegscheider, Ber. d. d. chem. Ges. **28**, 1468. 3127; Monatshefte f. Chemie **22**, 849 (1901).

[4]) Journ. Chem. Soc. **79**, 707 (1901).

[5]) Diese Zeitschr. **37**, 69 (1901).

[6]) Diese Zeitschr. **35**, 661 (1901).

[7]) Auch Ley (Diese Zeitschr. **30**, 203. 1899) nimmt eine Dissociation $C_2H_5OH \rightleftarrows C_2H_5O' + H^{\cdot}$ an.

[8]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 729 (1899).

[9]) Diese Zeitschr. **30**, 1. 40. (1899). — Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2326 (1899).

[10]) Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 1848 (1899).

[11]) Rec. Trav. de Pays-Bas **18**, 311 (1899).

[12]) Diese Zeitschr. **41**, 513. 542 (1902).

Diese Beispiele dürften genügen, um darzutun, dass, und zu welchem Behuf die elektrolytische Dissociationstheorie auf dem Gebiet der organischen Chemie herangezogen worden ist.

Wenn auch nicht direkt hierher gehörig, seien — weil von vorbildlicher Bedeutung für die zukünftige Interpretation der organischen Reaktionen — auch die Vorgänge der Reduktion und Oxydation hier erwähnt, für welche namentlich Ostwald[1]) und Haber[2]) u. a. Reaktionsgleichungen mit Ionen eingeführt haben.

Schliesslich sei angeführt, dass Rohland[3]) (1901), neben den hydrolytischen Reaktionen (Hydrolyse der Salze, der Säureamide u. a.), die Wasserzersetzung durch Metalle unter Zuhilfenahme der Ionen des Wassers zu erklären versucht.

Während Nernst[4]) vor der Annahme, „als ob alle charakteristischen Reaktionen Ionenreaktionen seien," warnt, da im Gegenteil . . . „im allgemeinen jede Molekülgattung, sowohl Ion wie elektrisch neutrales Molekül, ihre eigentümliche und deshalb typische Reaktion aufweisen" wird, — spricht Abegg[5]) ganz allgemein aus, dass auch die langsamern Reaktionen durch das Vorhandensein von Ionen, wenn auch nur in unmessbar geringer Konzentration, erfolgen," wobei „bei den organischen Verbindungen infolge Ionenmangels die Reaktionen sehr langsam verlaufen." In ähnlichem Sinne äussert sich Euler[6]), indem er sagt: „Die Annahme, dass alle Stoffe ohne Ausnahme zu einem wenn auch oft verschwindend kleinen Teil in Ionen gespalten sind, ergibt sich zunächst als notwendige Konsequenz der Prinzipien der Dissociationstheorie; zu einer grundsätzlichen Gegenüberstellung von Elektrolyten und Nichtelektrolyten dürfte . . . keinerlei Anlass vorhanden sein."

Abschliessend setzen wir noch die Ansicht von Arrhenius[7]) hierher, welcher sich folgendermassen äussert: „Man kann sogar so weit gehen, zu behaupten, dass nur Ionen chemisch reagieren können."

In Anlehnung hieran sei noch darauf hingewiesen, dass auch bei

---

[1]) Grundriss der allgem. Chemie **438ff.** (1899).

[2]) Journ. f. prakt. Chemie (2) **64,** 289 (1901).

[3]) Chemiker-Zeitung 1901, 1006.

[4]) Theoret. Chemie 1898, 502. — Wegscheider, Diese Zeitschr. **35,** 518; **36,** 543 (1901). — Goldschmidt und Salcher, Diese Zeitschr. **29,** 117 (1899). — Bodländer, Chemische Zeitschr. **2,** 113 (1902).

[5]) Verhältnis der anorgan. u. organ. Chemie. Antrittsrede 1899, 7f. — Vergl. auch Abegg und Bodländer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **20,** 495 (1899).

[6]) Diese Zeitschr. **36,** 645 (1901).

[7]) Lehrbuch der Elektrochemie 171 (1901). Vgl. hierzu jedoch Kahlenberg, Journ. Phys. Chem. **6,** 1 (1902).

pyrochemischen Reaktionen die Ionenbildung als die Ursache für chemische Umsetzungen angesehen wird (Rohland[1]). Für gasförmige Systeme nimmt Armstrong[2]) an, dass nur dann chemische Reaktionen vor sich gehen können, wenn irgend ein Elektrolyt (z. B. Wasser, Spuren von Verunreinigungen u. s. w.) vorhanden ist.

Aus dem angeführten Beweismaterial, sowie den zahlreichen Erwägungen ergibt sich der Schluss, dass eine beachtenswerte Schar von Forschern, darunter die hervorragendsten Vertreter der modernen Chemie, die oben aufgeworfene Frage nach der Annahme einer Dissociierbarkeit aller Stoffe, sowie der Mitwirkung der Ionen auch bei langsam verlaufenden chemischen Reaktionen bejahend beantwortet.

Nunmehr entsteht aber die weitere Frage:

3. Lässt sich experimentell der Nachweis erbringen, dass tatsächlich die reaktionsfähigen organischen Körper, trotzdem sie, der landläufigen Annahme nach, Nichtelektrolyte sein sollen, eine messbare elektrische Leitfähigkeit und Ionenspaltung besitzen?

Schon Hittorf[3]) sprach es aus, dass die elektrische Leitfähigkeit der Lösungen „nicht allein von der Natur des Salzes, sondern auch von der Beschaffenheit des Lösungsmittels, sowie von der Konzentration abhängen“ muss. Welche Lösungsmittel sollen nun in Betracht kommen? Zwecks bessern Vergleiches mit den „Salzen“ würde die Verwendung des Wassers sich empfehlen; doch abgesehen davon, dass das Wasser viele der zu untersuchenden Stoffe 1. nicht löst oder 2. beim Lösen zersetzt, empfiehlt es sich auch in anderer Beziehung nicht. Das Wasser hat einen amphoteren chemischen Charakter, und demselben entsprechend müssen auch die chemischen Wirkungen, sowie die spezifische Beeinflussung des zu ionisierenden in Wasser gelösten Stoffes ausfallen; es ist ja zur Genüge bekannt, wie erheblich die Natur des Lösungsmittels den Grad der elektrolytischen Dissociation und den Molekularzustand eines und desselben gelösten Stoffes beeinflusst, und anderseits wie ein und dasselbe Lösungsmittel je nach der Natur der zu lösenden Salze eine erhebliche oder gar keine Ionisierung bewirken kann[4]).

Es sei nur an den Elektrolyten *HCl* erinnert, welcher in Wasser über 90% dissociiert ist, in Ameisensäure, Aceton, Alkohol, welche die binären Salze stark dissociieren, aber kaum einige Prozente, in Benzol

[1]) Chemiker-Zeitung **26**, 465 (1902).

[2]) Chem. News **85**, 241 (1902). Vergl. auch Stark, Elektrizität in Gasen. Leipzig 1902.

[3]) Ostwalds Klassiker **23**, 126.

[4]) Vergl. z. B. Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 223 (1900).

sogar praktisch überhaupt nicht dissociiert ist; das Ionisierungsmittel Schwefeldioxyd vermag Salze vom Typus des Jodkaliums u. a. sehr weitgehend in die Ionen zu spalten, während der Elektrolyt HCl oder CoJ_2 im flüssigen SO_2 eine kaum messbare Dissociation aufweist. Auf die enorme Beeinflussung des Zerfalls in Ionen durch die verschiedenartigen Lösungsmittel können wir die Worte von Faraday anwenden[1]): „Wasser ist also in dieser Beziehung nur eine unter einer sehr zahlreichen Klasse von Substanzen und keineswegs die alleinige und wesentliche; es ist in Bezug auf Fähigkeit, die Leitung zu erleichtern und Zersetzung zu erleiden, eine der schlechtesten in dieser Klasse.“

Es lag nun nahe, Lösungmittel zu verwenden, welche a. die zu untersuchenden Stoffe chemisch nicht verändern, b. „Salzen“ gegenüber ein ausgeprägtes Ionisierungsvermögen besitzen, und c. von sogenanntem sauren Charakter sind. Diesen Bedingungen schienen die von mir entdeckten Ionisierungsmittel — flüssiges Schwefeldioxyd[2]), Arsentrichlorid[3]) Phosphoroxychlorid $POCl_3$[3]). Thionylchlorid $SOCl_2$[3]) und Sulfurylchlorid SO_2Cl_2[3]) zu entsprechen.

Falls nun die Messungen an den oben kurz gestreiften, bezw. an zahlreichen der bisher als Nichtleiter angesehenen Stoffe tatsächlich eine merkliche elektrische Leitfähigkeit ergaben, so resultiert die weitere Frage:

4. In welche Ionen zerfallen diese Stoffe?

Die nachstehenden Untersuchungen bilden den ersten Teil einer Serie von Untersuchungen, welche eine Beantwortung der aufgeworfenen Fragen erstreben.

A. Orientierende Messungen[4]).

Um einen ersten Einblick in die Ionisierungstendenz der mannigfachen Stoffe zu gewinnen, und einen Überblick über diejenigen Körper sich zu verschaffen, welche einer besondern Untersuchung unterzogen zu werden verdienen, wurden in flüssigem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel die unten tabellierten Stoffe auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht. Die Versuchsmethode, sowie die Handhabung und

---

[1]) Ostwalds Klassiker **86**, 64.

[2]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899); vergl. auch Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 513 (1902).

[3]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1902).

[4]) Dieselben sind im Frühjahr 1900 unter Mitwirkung meines Assistenten, Herrn Dr. Centnerszwer, ausgeführt worden und sage ich ihm für seine Mithilfe meinen besten Dank.

Reinigung des Lösungmittels sind teils zur Genüge bekannt, teils am andern Ort bereits beschrieben[1]). Da es hier galt, orientierende Messungen zu machen, so wurde von der Herstellung mehrerer Vedünnungen Abstand genommen und von der Erreichung genauer Zahlen abgesehen; $^1/_{1000}$ Mol der betreffenden Substanz wurde in einem graduierten dickwandigen Probierrohr, meist bei Ausschluss der Luft, abgewogen, dann durch 10 ccm flüssigen Schwefeldioxyds in Lösung gebracht und in einem Kältegemisch (Eis und Kochsalz) auf — 10 bis — 16° abgekühlt; mittels einer Tauchelektrode, deren Kapazität durch $^1/_{50}$-norm. KCl-Lösung vorher bestimmt worden war, wurden nun die präparierten Röhrchen nacheinander gemessen.

Es bedeuten:

v = die Verdünnung in Litern,

Λ = die zugehörige äquivalente Leitfähigkeit in reziproken Ohm.

Die Versuchstemperatur betrug ca. — 10°.

Tabelle 1.

	Name und Formel des Körpers	v	Λ	Bemerkungen
	A. Elemente.			
1.	Chlor, Cl_2	10	0·12	Trübung
2.	Brom, Br_2	10	1·1	Trübung
3.	Jod, J_2	10	0·0	wenig löslich
4.	Schwefel, $(S)_x$	10	0·0	wenig löslich
5.	Phosphor, $(P)_y$	10	0·0	wenig löslich
	B. Anorganische Verbindungen.			
6.	Wasser, H_2O	10	0·0	wenig löslich
	a. Säuren:			
7.	Chlorwasserstoff, HCl	10	0·66	
8.	Bromwasserstoff, HBr	10	4·1	
9.	Jodwasserstoff, HJ	10	—	Zersetzung
10.	Jodsäure, HJO_3	10	—	Zersetzung
11.	Schwefelsäure, H_2SO_4	10	0·09	wenig löslich
12.	Chlorsulfosäure, $SO_2\langle^{Cl}_{OH}$	10	0·16	
13.	Selenige Säure, H_2SeO_3	10	— (0·0)	unlöslich
14.	Phosphorsäure, H_3PO_4	10	— (0·0)	unlöslich
15.	Arsensäure, H_3AsO_4	10	— (0·0)	unlöslich
	b. Halogene untereinander:			
16.	Chlorjod, JCl	10	4·6	wenig löslich, rote Lös.
17.	Trichlorjodid, JCl_3	10	7·1	wenig löslich, gelb

[1]) Vgl. Walden und Centnerszwer, Bull. de l'Acad. de Sc. de St. Pétersbourg Juni 1901.

	Name und Formel des Körpers	v	Λ	Bemerkungen
18.	Chlorbrom, $ClBr$	10	0·14	braun
19.	Bromjod, JBr	10	7·4	braun
20.	Jodcyan, CNJ	10	0·0	rosa
	c. Chloride:			
21.	Phosphortrichlorid, PCl_3	10	0·05	
22.	Phosphorpentachlorid, PCl_5	10	0·0	
23.	Arsenchlorid, $AsCl_3$	10	0·0	
24.	Antimontrichlorid, $SbCl_3$	10	0·10	
25.	Antimonpentachlorid, $SbCl_5$	10	1·4	gelb
26.	Zinnchlorid, $SnCl_4$	10	0·52	
27.	Aluminiumchlorid, $AlCl_3$	10	7·7	Niederschlag
28.	Goldchlorid, (? $AuCl_3.HCl + H_2O$)	10	> 11	gelb
	d. Oxychloride:			
29.	Nitrosylchlorid, $NOCl$	10	0·05	gelb, trübe
30.	Phosphoroxychlorid, $POCl_3$	10	0·14	
31.	Thionylchlorid, $SOCl_2$	10	0·05	
32.	Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2	10	0·05	
	e. Bromide.			
33.	Zinnbromid, $SnBr_4$	10	0·25	wenig löslich
34.	Phosphortribromid, PBr_3	10	0·83	wenig löslich
35.	Phosphorpentabromid, PBr_5	10	0·21	wenig löslich, gelb
36.	Arsentribromid, $AsBr_3$	10	3·7	wenig löslich
37.	Schwefelbromid, S_2Br_2	10	3·7	wenig löslich, gelb
	f. Oxybromide:			
38.	Phosphoxybromid, $POBr_3$	10	1·0	
	g. Jodide:			
39.	Merkurijodid, HgJ_2	10	4·0	wenig löslich
40.	Arsenjodid, AsJ_3	10	— (0·0)	unlöslich
41.	Antimonjodid, SbJ_3	10	— (0·0)	unlöslich

C. Organische Verbindungen.

	Name und Formel des Körpers	v	Λ	Bemerkungen
	a. Halogenkohlenwasserstoffe:			
42.	Methyljodid, CH_3J	10	0·0	
43.	Benzylchlorid, $C_6H_5CH_2Cl$	10	0·0	
	b. Alkohole:			
44.	Trichlorphenol, $C_6H_2Cl_3(OH)$	10	0·05	
45.	Trinitrophenol, $C_6H_2(NO_2)_3OH$	10	— (0·0)	
	c. Säuren:			
46.	Ameisensäure, $HCOOH$	10	0·01	
47.	Essigsäure, CH_3COOH	10	0·01	
48.	Thioessigsäure, CH_3COSH	10	0·04	
49.	Chloressigsäure, $CH_2ClCOOH$	10	0·05	
50	Trichloressigsäure, CCl_3COOH	10	0·0	

	Name und Formel des Körpers	v	Λ	Bemerkungen
51.	α-Brompropionsäure, $CH_3CHBr.COOH$	10	0·12	
52.	β-Jodpropionsäure, $CH_2J.CH_2.COOH$	10	0·23	
53.	α-Brombuttersäure, $CH_3.CH_2.CHBr.COOH$	10	0·07	
54.	Chlormaleïnsäure, $C_2HCl.(COOH)_2$	10	— (0·0)	unlöslich
55.	Brombernsteinsäure, $C_2H_3Br.(COOH)_2$	10	— (0·0)	unlöslich
56.	p-Chlorbrombernsteinsäure, $CHCl.COOH$ | $CHBr.COOH$	10	(0·0)	unlöslich
57.	Salicylsäure, $C_6H_4(OH).COOH$	10	(0·0)	wenig löslich
58.	Bromkampfersulfosäure, $C_{10}H_{14}Br.SO_3H$	10	(0·0)	wenig löslich
	d. Salze:			
59.	Kaliumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3OK$	10	0·19	
60.	Ammoniumpikrat, $C_6H_2(NO_2)_3ONH_4$	10	0·09	
	e. Ester:			
61.	Chlorameisenester, $Cl.COOC_2H_5$	10	0·07	
62.	α-Brombuttersäureester, $CH_3.CH_2.CHBr.COOC_2H_5$	10	0·0	
63.	Natriumdikarbonylglutakonsäureester	10	0·0	wenig löslich
	f. Säurechloride und Bromide:			
64.	Acetylchlorid, CH_3COCl	10	0·25	
65.	Chloressigsäurebromid, $CH_2Cl.COBr$	10	0·95	
66.	α-Bromisobuttersäurebromid, $CH_3CH_2.CHBr.COBr$	10	2·0	
67.	Zimtsäurechlorid, $C_6H_5CH.CH.COCl$	10	0·21	
68.	Bromkampfersulfosäurechlorid, $C_{10}H_{14}Br.SO_2Cl$	10	0·03	
	g. Säureamide:			
69.	Formamid, $HCONH_2$	10	0·06	
70.	Acetamid, $CH_3.CONH_2$	10	0·06	
	h. Basen:			
71.	Diphenylamin, $(C_6H_5)_2NH$	10	0·05	blutrot
72.	Triphenylamin, $(C_6H_5)_3N$	10	0·0	gelb
73.	Dimethylanilin, $C_6H_5N(CH_3)_2$	10	0·18	gelb
74.	Diamyl-β-naphtylamin, $C_{10}H_7N(C_5H_{11})_2$	10	1·3	blutrot
75.	Chinolin, C_9H_7N	10	2·7	gelb
76.	Pyridin, C_5H_5N	10	1·7	gelb
77.	α-Pikolin, C_6H_7N	10	2·3	gelb
78.	α-α-Lutidin, C_7H_9N	10	2·5	
(79.	Alanin, $CH_3CHNH_2.COOH$	10	0·29	grün)
80.	Chinin, $C_{20}H_{24}N_2O_2 + 3H_2O$	10	1·2	gelb
81.	Äthylbenzylsulfid, $C_7H_7S.C_2H_7$	10	0·05	gelb
82.	Triphenylphosphin, $(C_6H_5)_3P$	10	0·21	gelb
83.	Triphenylarsin, $(C_6H_5)_3As$	10	0·0	farblos
84.	Triphenylstibin, $(C_6H_5)_3Sb$	10	0·12	gelb
85.	Siliciumtetraphenyl, $(C_6H_5)_4Si$	10	0·0	wenig löslich
86.	Quecksilberäthyl, $(C_2H_5)_2Hg$	10	0·0	gelb, Niederschlag

	Name und Formel des Körpers	v	Λ	Bemerkungen
	i. Alkaloidsalze:			
87.	Chininchlorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HCl + 2H_2O$	10	12	gelb
88.	Chininbromid, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HBr + H_2O$	10	20	gelb
89.	Chininjodid, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HJ$	10	27	orange
90.	Chininfluorid, $C_{20}H_{24}N_2O_2.HFl$	10	3·4	gelb
91.	Cocainchlorid, $C_{17}H_{21}NO_4.HCl$	10	52	farblos
92.	Cocainnitrat, $C_{17}H_{21}NO_4.HNO_3$	10	52	
	k. Doppelverbindungen:			
93.	Naphtalinpikrinsäure. $C_{10}H_8 + C_6H_2(NO_2)_3OH$	10	0·07	gelb
94.	β-Naphtolpikrinsäure, $C_{10}H_7OH + C_6H_2(NO_2)_3OH$	10	0·0	gelb
	C. Superoxyde.			
95.	Benzoesäuresuperoxyd, $(C_6H_5CO)_2O_2$	10	0·0	

Überblicken wir zusammenfassend die oben tabellierten, mannigfaltig zusammengesetzten und ihrem chemischen Charakter nach sehr verschiedenartiger Körper, indem wir die anorganischen und organischen Körper mit gleichen Funktionen gemeinsam abhandeln.

1. Elemente. Es fällt gewiss auf, dass ein Teil der Elemente — die Halogene — Stromleiter sind, während die andern, z. B. Schwefel und Phosphor, kein Leitvermögen besitzen.

2. Halogene unter einander. Es entspricht ebenfalls nicht den theoretischen Vorstellungen, dass Verbindungen in der Art des Chlorjods, JCl_3, $ClBr$, JBr — Elektrolyte sind.

In beiden Fällen könnte eingewandt werden, dass die Halogene in 1. wie in 2. an einen Teil des Lösungsmittels sich anlagern, wobei etwa die Verbindungen SO_2Cl_2, SO_2Br_2, $SO_2\langle{}^{Cl}_{Br}$ u. s. w. entstehen könnten, welche ihrerseits Stromleiter sein dürften.

Dieser Argumentation müssten dann folgende stichhaltige Bedenken entgegengestellt werden; a. Verbindungen vom Typus des SO_2Br_2 SO_2ClBr, SO_2BrJ sind bisher nicht bekannt, bezw. bilden sich so schwer und sind so unbeständig, dass ihre Existenz im vorliegenden Fall ebenfalls ausgeschlossen sein dürfte; b. die bekannte Verbindung SO_2Cl_2 (Nr. 32) besitzt an sich ein sehr geringes Leitvermögen, so dass (z. B. im Fall 17) ihre Existenz nicht zur Erklärung der hohen Leitfähigkeit ausreichen kann; c. direkte Versuche, durch Lösen von Halogenen im flüssigen SO_2 und Verdampfen des Lösungsmittels, etwa

gebildete Additionsprodukte (SO_2Br_2, SO_2ClJ u. s. w. zu isolieren, ergaben ein negatives Resultat. (Ausführliche Betrachtungen folgen unter B. Gruppe I und II.) —

3. Chloride, Bromide und Iodide der Metalloide (P, As, Sb, S), (Nr. 21—41). Es fällt auf, dass die Chloride des Phosphors, Antimons und Zinns, desgleichen die Oxychloride $NOCl$ und $POCl_3$, sowie $SOCl_2$ und SO_2Cl_2, eine merkliche Leitfähigkeit besitzen, während $AsCl_3$ praktisch nicht ionisiert ist; die Bromide sind im allgemeinen bessere Elektrolyte als die Chloride, wobei die Oxybromide wieder besser leiten als die Bromide (z. B. $POBr_3 > PBr_3$); für die Jodide des Arsens und Antimons liess sich kein Leitvermögen wahrnehmen.

Chloride und Jodide der wahren Metalle ($AlCl_3$, $AuCl_3 \cdot HCl$, HgJ_2), also wahre „Salze", sind relativ sehr gute Elektrolyte.

4. Säuren. Im allgemeinen kann gesagt werden, dass sowohl starke anorganische (11—15), als auch organische Säuren (Nr. 46—58) keine Tendenz zu Ionenspaltung besitzen, — dagegen tritt eine solche zu Tage bei den Halogenwasserstoffsäuren HCl und HBr (7, 8) sowie bei den organischen halogensubstituierten Säuren (z. B. 49, 51, 52, 53).

5. Säurechloride und -bromide. Sämtliche studierten Säurechloride und Säurebromide (Nr. 64—68) zeigen ein beachtenswertes Leitvermögen, wobei zu bemerken ist, dass die Bromide bessere Elektrolyte sind als die Chloride, sowie dass die erstern (die Bromide) durch die Einführung eines Bromatoms anstatt Wasserstoff eine weitere Zunahme der Leitfähigkeit erkennen lassen.

6. Ester und Amide. Sowohl bei den Estern — trotzdem die gewählten Körper durch eine energische Reaktion ausgezeichnet sind, — als auch bei den Amiden ist nur eine geringe Leitfähigkeit zu konstatieren.

7. Basen (71—86). Die zahlreich bemessenen und in ihrem Bau, sowie in ihren Funktionen sehr mannigfaltigen basischen Stoffe zeigen — im Gegensatz zu den ebenfalls basischen Säureamiden (Nr. 69—70) — meist ein erhebliches Leitvermögen; während einerseits die tertiäre Base Triphenylamin Nichtleiter ist, tritt das Dimethylanilin, Diamylnaphtylamin, Pyridin, Pikolin, Lutidin, Chinolin als ein guter Elektrolyt auf, — dies ist um so auffallender, als die gesamten Stoffe sämtlich tertiäre Basen sind, daher unter Zugrundelegung der bisherigen Anschauungen garnicht ionisierbar sind. Die gleiche Anomalie treffen wir bei den Körpern $(C_6H_5)_3P$ und $(C_6H_5)_3Sb$, welche, wenn auch in geringerm Masse, so doch immerhin merklich den Strom leiten, trotzdem sie an sich keine Ionen bilden können.

8. Salze (59—60; 87—92; 27; 39). Bemerkenswert ist auch das Verhalten der Salze, während die eine Gruppe (59—60), d. h. die Salze der Pikrinsäure, eine sehr geringe Tendenz zur Ionenbildung besitzt, verhält sich die andere Gruppe, namentlich die Salze der Alkaloide, normal, indem diese Salze sämtlich ein hohes Leitvermögen aufweisen.

B. Genaue Messungen.

Auf Grund der eben mitgeteilten orientierenden Messungen in flüssigem Schwefeldioxyd ergab sich nun die Möglichkeit, solche Stoffe und Körperklassen einer eingehendern Untersuchung zu unterziehen, die ein besonderes Interesse erweckten, da sie ihrer Natur nach gewöhnlich nicht zur Klasse der Elektrolyte gerechnet werden. Diese Stoffe sind kurz als abnorme Elektrolyte bezeichnet worden, und wurden folgende Gruppen entnommen:

I. Gruppe: die freien Halogene (Brom und Jod);
II. „ die Verbindungen der Halogene unter einander (Chlorjod, Bromjod);
III. „ die Halogenverbindungen des Phosphors, Arsens, Antimons; des Zinns; des Schwefels;
IV. „ tertiäre Basen des Stickstoffs; Dimethylpyron (Phoron); Carbinole; Kohlenwasserstoffe:
V. „ Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe;
VI. „ Säurechloride und -bromide. —

Als ionisierende Lösungsmittel wurden bei den Messungen angewandt:

1. Flüssiges Schwefeldioxyd[1]) SO_2,
2. Arsentrichlorid[2]) $AsCl_3$,
3. Sulfurylchlorid[2]) SO_2Cl_2,
4. in einzelnen Fällen Hydrazinhydrat[3]), Acetonitril, Acetaldehyd, Äther u. a.

Über die Arbeitsart sind die nähern Daten an den eben citierten Stellen mitgeteilt worden. Wegen der Flüchtigkeit, bezw. Hygroskopizität der Solvenzien und zu lösenden Stoffe wurden Widerstandsgefässe mit gut eingeschliffenen Glasstopfen verwandt; die der Untersuchung unterliegenden Körper wurden — falls flüssig — in Kapillar-

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 2862 (1899). — Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 513 (1902). — Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 145 (1902).
[2]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900).
[3]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1771 (1902).

röhrchen aufgesogen, welche alsdann zugeschmolzen, gewogen und im Widerstandsapparat zertrümmert wurden, oder — falls fest — in engen Glasröhrchen mit Glasstopfen abgewogen und in das Widerstandsgefäss schnell entleert. Die fortschreitende Verdünnung geschah (bei Arsentrichlorid und Sulfurylchlorid) durch Zufüllen des Lösungsmittels bei möglichstem Ausschluss der Luftfeuchtigkeit.

Die Temperatur wechselte je nach der Natur des Lösungsmittels und bewegte sich zwischen — 69° bis + 25°. Es bedeuten:

$\varkappa$ die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels[1]),

Λ die Äquivalentleitfähigkeit in reziproken Ohms[1]), nach Abzug der Leitfähigkeit des Lösungsmittels,

v die Anzahl Liter, in denen ein Grammäquivalent gelöst worden ist, Mol-Gew. = Molekulargewicht.

I. Gruppe:

Freie Halogene als Elektrolyte.

Im Hinblick auf die Bequemlichkeit der Handhabung und damit zugleich die Genauigkeit der Messungen wurden nur die beiden Halogene Brom und Jod verwandt. Das Brom (reines Handelspräparat) wurde mit Wasser gewaschen, mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet und fraktioniert, destilliert; das destillierte wurde nochmals mit Baryumoxyd — während 12 Stunden — behandelt, filtriert, destilliert und in zugeschmolzenen Glasgefässen aufbewahrt. Reines resublimiertes Jod[2]) wurde in einer Jodkaliumlösung gelöst; nach zwölfstündigem Stehen wurde die Lösung mit einer ungenügenden Menge Wasser gefällt, das ausgeschiedene Jod mit Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Calciumnitrat getrocknet. Das getrocknete Produkt wurde nunmehr mit 5 % seines Gewichtes Baryumoxyd vermischt und in eine ebenfalls BaO enthaltende Retorte destilliert, aus dieser wurde das Jod nunmehr direkt in ein Glasgefäss übergetrieben, welches an der Flamme zugeschmolzen wurde.

A. Brom.

Dieses Element zeigte unter den gewählten Versuchsbedingungen bei 25° und in Arsentrichlorid als Ionisierungsmittel, keine messbare Leitfähigkeit (vergl. Tabelle 19).

In gleicher Weise ist das Brom kein Elektrolyt im Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 als Lösungsmittel und bei 0° als Versuchstemperatur. (Vergl. Tabelle 25.)

---

[1]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen der Elektrolyte 4 (1898).

[2]) Stas, Chemische Proportionen, S. 137 (1867).

Dagegen erwies sich die Lösung des Broms in flüssigem Schwefeldioxyd als ein Stromleiter.

Schwefeldioxyd als Lösungsmittel; $t = 0^0$.

Tabelle 2. Brom $= Br_1 = 80$.

Im Widerstandsgefäss waren unplatinierte Elektroden enthalten, Kork und Gummi waren ausgeschlossen. Das Lösungsmittel war sorgfältigst getrocknet.

1. Versuchsreihe (Ausgussmethode):
Spezifische Leitfähigkeit des SO_2: $\varkappa = 0{\cdot}24.10^{-5}$.

v =	12·2	36·4	116·7
Λ =	0·200	0·310	1·28

2. Versuchsreihe (Ausgussmethode):
Spezifische Leitfähigkeit des SO_2: $\varkappa = 0{\cdot}257.10^{-5}$.

v =	49·92	106·2	270·4	626·2
Λ =	0·429	0·744	1·55	2·72

Die Farbe der Lösung war in beiden Fällen anfangs rotgelb und nahm mit zunehmender Verdünnung einen blassern Ton an. (Sämtliche Λ-Werte stellen die um die Eigenleitfähigkeit des SO_2 verminderten Grössen dar.)

Aus beiden Versuchsreihen ergibt sich, dass 1. dem molekularen Brom im flüssigen Schwefeldioxyd eine beachtenswerte Leitfähigkeit zukommt, und 2. die Äquivalentleitfähigkeit Λ mit wachsender Verdünnung v erheblich zunimmt.

Das elementare Brom zeigt hiernach ein Verhalten, wie wir es für die Elektrolyte, „Salze", kennen. Es fragt sich daher, welche Ionen wir im vorliegenden Fall in Betracht zu ziehen hätten.

B. Jod.

Nachdem durch Vorversuche ermittelt worden war, dass elementares kristallinisches Jod sich in befriedigender Menge in Arsentrichlorid, wie auch in Sulfurylchlorid löst, und dass diese Lösungen eine geringe elektrische Leitfähigkeit aufweisen, wurden die weitern Versuche mit dem Sulfurylchlorid als Lösungsmittel durchgeführt. Hierbei liess ich mich davon leiten, dass 1. das Sulfurylchlorid ein weniger gesundheitsgefährliches Objekt ist als das Arsentrichlorid, 2. SO_2Cl_2 für die Messungen ein grösseres Temperaturintervall zulässt, da sein Schmelzpunkt bei ca. — 69° liegt, während $AsCl_3$ schon bei — 18° gefriert[1]), 3. Sulfurylchlorid mit Jod keine chemische Reaktion eingeht[2]), was — im Hinblick auf die Möglichkeit einer Fünfwertigkeit des Arsenatoms den Halogenen gegenüber — im vorliegenden Fall von Bedeutung war.

---

[1]) Besson, Compt. rend. **109**, 940.
[2]) Ruff, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1752 (1901).

Falls eine chemische Wechselwirkung zwischen SO_2Cl_2 und J_2 von vornherein ausgeschlossen ist, so mussten die nachstehenden Daten für die Leitfähigkeit ausschliesslich auf das Jod als den unzersetzt gelösten Elektrolyten gesetzt werden.

Bei den zahlreichen Versuchen ergab sich, dass eine besondere Sorgfalt auf die Reindarstellung des Sulfurylchlorids verwendet werden muss. Frisch destillierte farblose Präparate mit einem glatten Siedepunkt wurden, selbst beim Stehen in dunklen Flaschen und im Exsikkator, bald gelblich gefärbt. Farblose Destillate lösten das Jod bald mit einem bläulichen, bald mit einem bräunlichen roten Farbenton. Zudem zeigten die sorgfältig abdestillierten Portionen des Sulfurylchlorids eine spezifische Leitfähigkeit[1]), die für die vorliegenden Zwecke zu erheblich war und das Bild zu sehr verwischte.

Eine sehr einfache und schnelle Methode der Reindarstellung des Sulfurylchlorids ergab sich nun folgendermassen: ausgehend von der Erwägung, dass die Gelbfärbung des SO_2Cl_2 beim Stehen, sowie dass die bräunliche Färbung der Jodlösung ihre Ursache darin haben könnten, dass das Sulfurychlorid sowohl beim Destillieren, als auch beim Stehen (bei ca. 20°) sich partiell zersetzt, indem freies Chlor und SO_2 sich bilden:

$$SO_2Cl_2 \rightleftarrows SO_2 + Cl_2,$$

habe ich den Versuch angestellt, diese Zersetzungsprodukte durch ein indifferentes Gas, z. B. Kohlensäuregas, zu verdrängen: dies ist mir nun tatsächlich gelungen. Das Sulfurylchlorid wurde (bei sorgfältigem Ausschluss von Feuchtigkeit der Luft) destilliert und durch das farblose oder schwachgelblich gefärbte Destillat während einer Viertel- oder halben Stunde ein Strom sorgfältig getrockneter Kohlensäure geleitet, — das derart gewonnene Präparat kam sofort als Solvens in Verwendung. Während ich früher durch einfache Destillation ein Sulfurylchlorid gewinnen konnte, dessen spezifische Leitfähigkeit[1]) bei 25° im Minimum gleich war $\varkappa = 1{\cdot}93.10^{-7}$, liessen sich nunmehr mit Leichtigkeit Präparate gewinnen, die dem reinsten Wasser[2]), dem reinsten Schwefeldioxyd[3]), bezw. dem reinsten Ammoniak[4]) als Ionisierungsmittel gleichkamen, bezw. sie übertrafen, und zwar:

---

[1]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25,** 215 (1900).
[2]) Kohlrausch-Holborn, Leitvermögen, S. 115 (1898).
[3]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39,** 521 (1902).
[4]) Frenzel, Zeitschr. f. Elektrochemie **6,** 486 (1900).

SO_2Cl_2:	H_2O:	SO_2 flüssig:	NH_3 flüssig:	$AsCl_3$:
spez. Leitfähigkeit: $\varkappa = 0.3.10^{-7}$ bis $1.2.10^{-7}$ bei 25° C.	$= 0.4.10^{-7}$ bei 18° C.	$= 0.96.10^{-7}$ bei 0° C.	$= 1.33.10^{-7}$ bei 79.3° C.	$= 1.2.10^{-7}$ bei 25° C.

Hierbei sei auf die eigenartige Tatsache hingewiesen, das sämtliche (gute) Ionisierungsmittel eine spezifische Leitfähigkeit von derselben Grössenordnung $\varkappa \gtrless 1.10^{-7}$ haben. —

a. Sulfurylchlorid als Lösungsmittel.

Die Messungen sind im Herbst 1901 durchgeführt worden.

Tabelle 3. Jod $= J_1 = 127$.

Das Widerstandsgefäss wies blanke Elektroden auf.

Die spez. Leitfähigkeit des Sulfurylchlorids betrug bei — 13°: $\varkappa = 0.8.10^{-7}$. Die Auflösung wurde durch Schütteln, jedoch bei einer niedrigen Temperatur, zwischen — 13° und 0°, bewerkstelligt, — die Lösung war tief himbeerfarbig gefärbt. Es sei noch angefügt, dass das Sulfurylchlorid direkt vor den Leitfähigkeitsmessungen destilliert worden war.

v		$t = 0°$		$t = -12°$		$t = -16°$
42	Λ	$= 0.0115$	→	0.064		—
80	Λ	$= 0.012$	→	—	→	0.145

Anm. Nach fünfzehnstündigem Stehen der letzten Lösung im Widerstandsgefäss war der Λ-Wert bei $t = -16°$ ($v = 80$) $\Lambda = 0.147$.

Tabelle 4. Jod $= J_1$.

Das zum vorigen Versuch benutzte Sulfurylchlorid wurde (nach viertägigem Aufbewahren) eine Viertelstunde aufs neue mit Kohlensäure behandelt. Die spezifische Leitfähigkeit betrug bei 25°: $\varkappa = 0.3.10^{-7}$.

Die Jodlösung wurde bei Zimmertemperatur (ca. 20—25°) bereitet und besass die Farbe der Kaliumpermanganatlösung (bläulicher Stich).

Das Widerstandsgefäss enthielt wiederum unplatinierte Pt-Elektroden.

v		$t = 25°$		$t = 0°$		$t = -13°$		$t = -16°$
39	Λ	$= 0.00116$	→	0.0058	→	0.051		—
77	Λ	$= 0.0001$	→	0.0069	→	—	→	0.106
148	Λ	$= 0$	←	0.0108	←	—	←	0.128

Tabelle 5. Jod $= J_1$.

Das Sulfurylchlorid wurde frisch destilliert und während einer halben Stunde mit einem CO_2-Strom behandelt: bei $t = 25°$ betrug $\varkappa = 1.2.10^{-7}$. Alsdann liess man es zwei Stunden im Exsikkator stehen, — $\varkappa$ war unverändert.

Das Jod wurde, wie bei den vorangeschickten Versuchsreihen, direkt und bei 25° im Widerstandsgefäss selbst, in dem auf seine spezifische Leitfähigkeit soeben gemessenen Solvens gelöst; man erhielt eine violettrote Lösung.

Das Widerstandsgefäss besass blanke Platinelektroden:

v	$t = 25^0$		$t = 0^0$		$t = -12^0$
13·4	Λ = 0·019	→	0·137	→	0·167
25·0	Λ —		0·102	←	0·241
51·0	Λ —		0·082	→	0·252

Die Pfeilrichtungen bedeuten die Aufeinanderfolge der Versuchstemperaturen.

Tabelle 6. Jod $= J_1$.

Vor einiger Zeit gereinigtes Sulfurylchlorid wurde frisch destilliert und ohne erneute Behandlung im CO_2-Strom direkt benutzt.

Im Widerstandsgefäss mit blanken Elektroden zeigte es eine spezifische Leitfähigkeit; bei 25°: $\varkappa = 0{\cdot}93.10^{-7}$, bei 0°: $\varkappa = 1{\cdot}2.10^{-7}$.

Da das Jod sehr langsam in Lösung ging, so wurde das Widerstandsgefäss mit SO_2Cl_2 und Jod im Thermostat während drei Stunden auf 25° erwärmt. Nach geschehener Auflösung zeigte die Flüssigkeit eine bräunliche Färbung.

v	$t = 0^0$		25^0		0^0		$-7^1/_2{}^0$
20	Λ = 0·1113	→	0·015	→	0·1110	→	0·150

Die abwechselnde Erwärmung (von 0° auf 25°) und Abkühlung (auf 0°) ändert nichts an den Λ-Werten. Desgleichen erkennen wir, dass die Dauer und die Temperatur der Auflösung keinen wesentlichen Effekt hervorzubringen vermögen.

Tabelle 7. Jod $= J_1$.

Das in der Versuchsreihe Tabelle 3 bereits benutzte Sulfurylchlorid wurde nach 24stündigem Stehenlassen aufs neue zum Lösen benutzt. Nunmehr verwandte ich ein Gefäss mit platinierten Elektroden. Die spezifische Leitfähigkeit des SO_2Cl_2 betrug bei -8: $\varkappa = 0{\cdot}77.10^{-7}$.

Die Lösung wurde bei Zimmertemperatur hergestellt und war tief rotviolett gefärbt.

v	$t = 25^0$		$t = 0^0$		$t = -15^0$		$t = -68$ bis -69^0
41·6	Λ = 0·0019	→	0·033	→	0·157	→	0·222
71	Λ = 0·0033	←	0·050	←	0·244	←	0·397

Tabelle 8. Jod $= J_1$.

Schliesslich sei noch eine Versuchsreihe hier angeführt, welche beweisen soll, dass bei scheinbar gleichen Bedingungen doch erheblich verschiedene Resultate erhalten werden können. Es wurde der Versuch mit dem in der Tabelle 3 benutzten Sulfurylchlorid wiederholt, nachdem es 48 Stunden gestanden hatte. Sowohl das Jod, als auch das Widerstandsgefäss, als auch die Umstände bei der Herstellung der Lösung waren dieselben.

Die spezifische Leitfähigkeit des Sulfurylchlorids war bei -12^0, $\varkappa = 1{\cdot}2.10^{-7}$.
Die Lösung war violettrot gefärbt.

v	$t = 25^0$		$t = -12^0$
37·5	Λ = 0·039	→	0·506
76·0	—	←	0·710

Wenn wir die letztcitierte Tabelle 8 ausser acht lassen, so entnehmen wir aus den sämtlichen Versuchsreihen folgendes:

a. Jod in Sulfurylchlorid gelöst, ist ein Elektrolyt, b. die Leitfähigkeitswerte sind bei 25° so gering, dass sie für praktische Zwecke ver-

nachlässigt werden können, sie variieren zudem sehr erheblich, je nach den Versuchsbedingungen; c. dagegen sind die Λ-Werte relativ erheblich bei Temperaturen um — 12 bis — 16°; die hierbei und in den verschiedenen Versuchsreihen erhaltenen Werte zeigen untereinander Abweichungen, jedoch erweisen sie sich sämtlich als von derselben Grössenordnung indem $\Lambda_{-16} = 0{\cdot}1$ bis 0·25; d. bei tiefern Temperaturen wachsen die Λ-Werte mit zunehmender Verdünnung; die Änderung der Leitfähigkeit bei gleichzeitiger Änderung der Versuchstemperatur ist am erheblichsten beim Übergang von $+25^0 \rightarrow 0 \rightarrow 16^0$ und ist bei weiterer Abkühlung der Lösung bis hinab zum Gefrierpunkt (ca. — 68°) unbedeutend. Soweit die nackten Tatsachen, wie sie direkt aus den Versuchsreihen zu entnehmen sind (vergl. auch Seite 424 f.).

Nunmehr drängt sich von selbst die Frage auf: welches sind die Ursachen für die beobachtete Leitfähigkeit des Jods im Sulfurylchlorid? Wenn Elektrolyte „Salze" sind, d. h. Körper, die in positive und negative Ionen sich dissociieren, welches „Salz", bezw. welche Ionen können beim Jod in Betracht kommen?

Diskussion der Ergebnisse am freien Brom und Jod.

Die soeben beobachtete elektrische Leitfähigkeit, sowohl des elementaren Broms (in flüssigem Schwefeldioxyd), als auch des elementaren Jods (in Sulfurylchlorid SO_2Cl_2, Arsentrichlorid) versetzt uns in die Notwendigkeit, nach einer Deutung: „Erklärung", für diese unerwarteten Tatsachen zu suchen, d. h. die Art des „Salzes" festzustellen, welches wir in dem genannten Lösungsmittel annehmen könnten, um die Elektrolytnatur der Lösungen und die hierbei in Frage kommenden Ionen zu veranschaulichen. Da Brom und Jod einfache Körper, Elemente sind, zudem auf Grund des bisher Bekannten nur Anionen zu bilden vermögen, so erscheint es unzulässig und auf den ersten Blick unmöglich, in den Brom- und Jodmolekeln als solchen die gesuchten „Salze" zu erblicken. Wir wollen daher die sämtlichen Möglichkeiten erwägen, um alsdann die wahrscheinlichste herauszugreifen.

I. Das Nächstliegende, woran gedacht werden könnte, wäre die Bildung eines „Salzes", infolge einer chemischen Wechselwirkung zwischen dem gelösten Halogen und dem Lösungsmittel. Für das Brom in Schwefeldioxyd käme einzig und allein die Entstehung eines Körpers SO_2Br_2, bezw. $(SO_2)_x.Br_{2y}$ in Frage; eine solche Verbindung, die zudem bei niedriger Temperatur und momentan sich bilden müsste, ist bisher nicht bekannt[1]), — die analoge reine Verbindung SO_2Cl_2 hat sich

[1]) Vergl. Dammer, Anorgan. Chemie **1**, **669**; **4**, **263** (**1902**).

überdies praktisch als ein Nichtleiter erwiesen (vergl. Tabelle 68). Das elementare Jod hatten wir vornehmlich in Sulfurylchloridlösung untersucht; wir müssten hier ebenfalls einen tiefgehenden chemischen Prozess heranziehen.

Dementgegen haben wir bereits oben angeführt, dass Jod auf Sulfurylchlorid chemisch nicht wirkt[1]. Nehmen wir trotzalledem an, dass eine wenn auch überaus geringe Reaktion stattfände; um was könnte es sich in diesem Falle handeln?

Es wäre denkbar, dass folgende Vorgänge eintreten:

$$SO_2Cl_2 + J_2 = SO_2\langle{}^{Cl}_{J} + JCl,$$

oder: $SO_2Cl_2 + J_2 = SO_2J_2 + Cl_2$, bezw. beide gleichzeitig.

Alsdann wäre die Möglichkeit gegeben, dass entweder $SO_2\langle{}^{Cl}_{J}$, oder SO_2J_2 oder Chlorjod oder alle zusammen als Elektrolyte auftreten, dass dem prinzipiell nichts im Wege steht, werden wir später am Chlorjod sehen. Nun ist noch zu bemerken, dass 1. weder $SO_2\langle{}^{Cl}_{J}$, noch SO_2J_2 bekannt sind, dass 2. die Annahme der Bildung des Chlorjods (JCl, bezw. JCl_3) und seiner Existenz im vorliegenden Fall entschieden ausgeschlossen ist, da die Färbung strikt dawiderspricht: Chlorid löst sich in SO_2Cl_2 mit braungelber (JCl) oder bräunlichgelber (JCl_3) Farbe, während unsere Lösung des Jods in Sulfurylchlorid violettrot gefärbt ist. Wir müssen also auch für das Jod diesen Erklärungsmodus fallen lassen.

II. Wenn nun eine chemische Wechselwirkung (Umsetzung) ausgeschlossen werden muss, alsdann könnte man, zweitens, im Falle des Jods an einen Additionsvorgang und an die Bildung von komplexen Verbindungen denken, welche ihrerseits als Elektrolyte auftreten würden. Welche Art Verbindungen kämen hierbei in Betracht? Man kann sich etwa eine Verbindung vom Typus $SO_2Cl_2J_2$ denken, wobei es nebensächlich ist, durch welche Valenzen jene Stoffe zusammengehalten werden (ob durch die Mehrwertigkeit des Jodatoms, durch den vierwertigen oder gar sechswertigen Sauerstoff etc.), diese Verbindung könnte etwa den Elektrolyten abgeben. Einer solchen Annahme liesse sich entgegenhalten, dass 1. sie überaus unwahrscheinlich erscheint, da die Bildung dieses Körpers ein chemischer, also, wie eben

[1] Ruff, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 1752 (1901).

gezeigt worden, ein unzulässiger Vorgang wäre, 2. die Frage nach der Natur, den etwaigen Ionen bei dieser fingierten neuen Verbindung um nichts weitergebracht wird, wir würden vom einfachen Unbekannten ausgehen und zum komplizierten Unbekannten unsere Zuflucht nehmen 3. die Farbe der Jodlösung (violettrot) ganz entschieden gegen solche Komplexbildungen spricht: falls wir einfache Jodionen hätten, müsste die Farbe gelb sein, [wie z. B. bei $N(C_2H_5)_4J$], falls wir nicht dissociierbare Komplexe in der Lösung besässen, wäre die Farbe braungelb.

III. Es liesse sich nunmehr drittens, die Hypothese der metallischen Leitung heranziehen. Das Jod hat ja äusserlich viel Ähnlichkeit mit Metallen. Nach meinem Dafürhalten, muss dieser Erklärungsversuch ohne weiteres aufgegeben werden, da 1. die Lösungen des Broms und Jods bei zunehmender Verdünnung sich genau so verhalten, wie wahre Elektrolyte (Λ wächst mit ansteigenden v), und 2. wegen der Farbe und Durchsichtigkeit der (violettroten) Jodlösung und gelbbraunen bis gelber Bromlösung, an sich die Annahme einer metallischen Leitfähigkeit unzulässig erscheint, genau wie nach Nernst[1]) auch der bläulich durchscheinenden Lösung des Natriums in flüssigem Ammoniak keine metallische Leitfähigkeit zugeschrieben werden darf.

IV. Wenn die diskutierten Möglichkeiten als unwahrscheinlich oder unzulässig sich erwiesen haben, alsdann bleibt nur noch der Ausweg übrig, in der Brom-, bezw. Jodmolekel als solcher die Ursache für die beobachtete elektrische Leitfähigkeit zu erblicken, d. h. der Jodmolekel und der Brommolekel als solcher „Salznatur“ und die Fähigkeit, zugleich Kationen und Anionen zu entsenden, zuzusprechen. Solches ist nur dann möglich, wenn: 1. Brom und Jod nicht Elemente, sondern zusammengesetzte Stoffe repräsentieren, d. h. salzartige Verbindungen: eine derartige Annahme dürfte auf die ernstesten Bedenken stossen, da bisher kein solcher Fremdkörper weder im Brom, noch im Jod ermittelt worden ist und die Atomgewichtsbestimmungen gerade des letztern, im Hinblick auf das periodische System der Elemente und das Atomgewicht des Tellurs, noch neuerdings (Ladenburg[2]), unter Einhaltung besonderer Kautelen bei der Reinigung eine Übereinstimmung mit den Stasschen Daten ergeben haben; oder wenn 2. die Brom-, bezw. Jodmolekel als je aus verschiedenen Brom-, bezw. Jodatomen zusammengesetzt ist, oder beim Lösen in bestimmten Solvenzien solche bilden kann. Diese Annahme läuft auf die Möglichkeit einer Allotro-

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 42 (1899).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1256. 2275 (1902).

pie der beiden Halogene hinaus, d. h. setzt die Möglichkeit einer Bildung isomerer Halogene voraus.

In diesem Anlass sei daran erinnert, dass Schönbein seinerzeit einer der hartnäckigsten Verteidiger der Annahme von der zusammengesetzten Natur der Halogene war, und dass Kopp[1]) diese Annahme keinesfalls als unwahrscheinlich betrachtete; dass die Techniker z. B. von der Existenz eines aktiven neben dem gewöhnlichen Chlor sprechen[2]), wie etwa von Ozon neben Sauerstoff; dass Kellner[3]) noch ganz unlängst eigenartige Versuchsergebnisse mitgeteilt hat, welche die Frage nach der Isomerisationsfähigkeit der Halogene, bezw. des Broms wieder aufrollen, und dass Gelehrte wie Ostwald[3]) und Wislicenus[4]) ohne weiteres die Möglichkeit der Bildung isomerer Halogene mit höherm Potential, bezw. die Verbindung verschiedener Halogenatome (desselben Elements) zulassen.

Wenn nun eine solche Möglichkeit der Isomerisation oder Allotropierung zugelassen wird, dann bedarf es nur eines weitern Schrittes, um sie beim Lösen, in gewissen Solvenzien und bei gewissen Bedingungen, für die beiden freien Halogene, als in Wirksamkeit getreten, anzunehmen. Wie wir im Fall der „elektrischen Isomerie" von einem $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$-Atom durch Abzug einer elektrischen Ladung zu dem isomeren $Fe^{\cdot\cdot}$ gelangen, durch den Abzug zweier Ladungen $Tl^{\cdot\cdot\cdot}$ in $Tl^{\cdot}$ umwandeln können, so können wir uns auch hier einen Vorgang denken, bei welchem wir durch Abzug zweier elektrischer Ladungen von J' oder Br' zu $J^{\cdot}$ oder $Br^{\cdot}$ übergehen.

Brom und Jod besitzen ja neben dem ausgesprochen „negativen" (negativierenden) Charakter, als Brom- und Jodanionen, auch deutliche basische (positivierende) Eigenschaften[5]), Brom z. B. verbindet sich mit Chlor und mit „negativen" Säureresten (zu Säurebromiden); Jod gibt JCl, JCl_3, JFl_5 u. a., — daneben ist es befähigt, die merkwürdige Klasse der Jodoniumbasen zu liefern, in denen, trotz der negativierenden aromatischen Radikale, dieses Element die Rolle eines ausgesprochen basischen Elementes spielt: kommt doch $(C_6H_5)_2JOH$ an Stärke dem Natronhydrat gleich (Sullivan[6]), — freilich haben wir in diesem Fall ein dreiwertiges Jod vor uns. Es sei auch hingewiesen

---

[1]) Pogg. Ann. Suppl. **3**, 336 (1864/65).

[2]) Vergl. z. B. Zeitschr. f. Elektrochemie **6**, 112 (1900); **8**, 500 (1902).

[3]) Ostwald, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 503 f. (1902).

[4]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 504 (1904).

[5]) Vergl. z. B. Schirmeisen, Diese Zeitschr. **33**, 234 (1900). — Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4201 (1901).

[6]) Diese Zeitschr. **28**, 524 (1899).

auf die Polyjodide und Polybromide, welche (formal) als Doppelsalze betrachtet werden können, entstanden durch den Zusammentritt zweier Salze, z. B. $MeJ.Me_1J$ — wobei $Me_1 = J^{\cdot}$ wäre, also an Stelle des Metalls fungieren würde. Ferner sei hier erwähnt, dass die Molekeln von Brom und Jod, namentlich des letztern, relativ leicht und bei niedrigen Temperaturen eine thermolytische Spaltung[1]) erleiden (V. Meyer u. a.), was so häufig bei zusammengesetzten Körpern zu beobachten ist und seinerseits Rückschlüsse auf die Natur der Halogenmolekeln gestattet.

Betrachten wir nun z. B. die Jodmolekel von diesen Gesichtspunkten aus, indem wir annehmen, dass die Jodatome (je nach der Temperatur, der Art und Natur des Lösungsmittels u. s. w.) unter gewissen Verhältnissen ihre Valenzeinheiten und damit ihren elektrochemischen Charakter verändern, sich allotropisieren können, so könnten wir für die Molekel folgende Formen diskutieren:

$$J_2 \rightarrow \underset{I}{J}.\underset{I}{J} \rightarrow \underset{III}{J}.\underset{III}{J} \rightarrow \underset{I}{J}.\underset{III}{J}. \qquad (1)$$

Greifen wir den letztern Fall heraus, so würde eine derartgebaute (allotrope) Jodmolekel neben dem einwertigen negativierenden Jod ein dreiwertiges basisches Jodatom aufweisen, d. h. eine salzartige Verbindung repräsentieren[2]). Die elektrolytische Dissociation der Molekel könnte sich alsdann nach folgendem Schema abspielen:

$$2J_2 \rightarrow 3J' + J^{\cdot\cdot\cdot} \qquad (2)$$

In den Salzen kommen ähnliche Fälle, d. h. gleichzeitiges Auftreten verschiedenwertiger Atome öfter vor, z. B. Thallo-Thallichlorid[3]) $3\,TlCl.TlCl_3$, Thallo-Thallisulfat[4]) $\underset{I}{Tl_5}\underset{III}{Tl}(SO_4)_4$ u. a.

Sehen wir von der Polyvalenz des Jod- und Bromatoms ab, so können wir allgemein von der Sprengung der Jod- und Brommolekeln in zwei elektrisch entgegengesetzte Teile sprechen, wobei wir, neben den Jod- und Bromanionen, auch ein Bromkation und Jodkation zulassen müssen:

$$\left.\begin{aligned} Br_2 &\rightarrow Br' + Br^{\cdot}, \\ J_2 &\rightarrow J' + J^{\cdot}. \end{aligned}\right\} \qquad (3)$$

---

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 1, 182f. (1891).

[2]) Vgl. auch die Auffassung von Finkelstein (Diese Zeitschr. 39, 108. 1902) über die Natur des passiven Eisens.

[3]) Wells, Americ. Chem. Journ. 26, 398 (1901).

[4]) Marshall, Chem. Centralbl. 1902, II, 1090; siehe auch Ber. d. d. chem. Ges. 36, 241 (1903).

Im Anschluss hieran teile ich noch meine Messungen an dem elementaren Jod in zwei organischen Lösungsmitteln mit.

b. In Äther, $(C_2H_5)_2O$, als Lösungsmittel.

Käuflicher absoluter Äther wurde mit Wasser, $KMnO_4$ und metallischem Natrium behandelt und destilliert; bei einem Widerstande von $w = 10000$ Ohm ergab dieses Präparat keine messbare Leitfähigkeit. (Die Versuche wurden ausgeführt im Dezember 1901.)

Tabelle 9. Jod $= J_1$.

$t = 0°$	$v =$	20	40
	$\Lambda =$	0·128	0·216

Die Lösung $v = 40$ wurde nunmehr auf 25° erwärmt.

$t = 25°$	$v =$	40
	$\Lambda =$	0·164

Nach einstündiger Pause wurde dieselbe Lösung abermals auf 0° abgekühlt.

$t = 0°$	$v =$	40
	$\Lambda =$	0·427

Es zeigt sich hieraus, dass 1. Jod in absolutem Äther eine messbare und mit der Verdünnung zunehmende Leitfähigkeit besitzt, und 2. dass (bei Zimmertemperatur) hierbei vermutlich eine chemische Wechselwirkung stattfindet, wobei Λ zunimmt.

c. In Acetaldehyd, $CH_3C\langle{}^{O}_{H}$, als Lösungsmittel.

Destillierter Acetaldehyd zeigte bei 0° eine spezifische Leitfähigkeit, welche der des gewöhnlichen zu Leitfähigkeitsmessungen dienlichen destillierten Wassers gleichkommt: $\varkappa^0 = 2{\cdot}7.10^{-6}$. (Gemessen im Dezember 1901.)

In den auf ca. — 10° (Eis und Kochsalz) abgekühlten Acetaldehyd wurde nun die gewogene Menge Jod gebracht, — hierbei trat eine sehr starke Erwärmung ein. Wird das Lösungsmittel nicht genügend tief abgekühlt, so tritt sogar ein Aufkochen ein!

Tabelle 10. Jod $= J_1$.

$t = 0°$	$v =$	40	80
	$\Lambda =$	7·05	15·8 . . . ~ 10·4.

Die Lösung ist anfangs braungelb, bei $v = 80$ sinkt der Anfangswert in wenigen Minuten auf 10·4 u. s. w., wobei die Farbe in hellbraungelb übergeht.

Es zeigt sich demnach, dass 1. Jod, selbst bei niedriger Temperatur im Acetaldehyd mit einer sehr erheblichen Wärmeentwicklung sich löst, 2. diese Lösung eine mit der Verdünnung zunehmende sehr erhebliche Leitfähigkeit aufweist, 3. die Leitfähigkeitswerte aber mit der Zeit — wohl infolge chemischer Wechselwirkung — eine schnelle Abnahme erfahren.

Wir wollen noch besonders hervorheben, dass — behufs Ver-

meidung einer etwaigen Oxydation — die Platinelektroden in blankem, unplatiniertem Zustande angewandt wurden.

Im Hinblick auf die abweichenden Lösungsphänomene, sowie die gelbbraune Färbung der Lösungen haben wir in vorliegenden Fällen mit andern Faktoren zu rechnen, als in der Sulfurylchloridlösung. Es liegt nahe, hier Additionsvorgänge, bezw. Bildung von komplexen Elektrolyten, anzunehmen, an welche sich chemische Umsetzungen anschliessen dürften: diese Annahme erscheint plausibel sowohl im Hinblick auf die basischen Eigenschaften des Sauerstoffs, als auch im Hinblick auf die grosse Reaktions- (Additions-)fähigkeit des Acetaldehyds[1]).

II. Gruppe.

Chlorjod und Bromjod als Elektrolyte[2]).

Zur Messung gelangten erstens: die vorhin aus reinen Stoffen isolierten Verbindungen, z. B. Chlorjod und Trichlorjod, zweitens: die in Gruppe I. untersuchten Elemente Brom und Jod, welche einzeln in dem betreffenden Lösungsmittel gelöst, einzeln auf die Leitfähigkeit gemessen und alsdann durch Mischen der Lösungen kombiniert wurden. Dieser Arbeitsmodus diente sowohl als Beweisführung, dass die entsprechenden Elemente auch in verdünnten Lösungen zu den Doppelverbindungen zusammentreten können, als auch zur Kontrolle der möglichen Störungen durch Feuchtigkeit oder zufällige Verunreinigungen. Da die Möglichkeit nicht ganz von der Hand zu weisen war, dass die Halogene auf platinierte Elektroden einwirken und dadurch eine Änderung der Konzentration der Lösung und des Zustandes der Elektroden hervorrufen könnten, so wurden wiederum blanke Platinelektroden verwandt.

a. Flüssiges Schwefeldioxyd als Lösungsmittel:

Die spezifische Leitfähigkeit des Lösungsmittels betrug: $\varkappa_0 = 1.46 . 10^{-6}$.

Die Messungen wurden im Frühjahr und Herbstsemester 1900 ausgeführt.

Tabelle 11. Chlorjod, JCl.

Dasselbe wurde aus Jod, das durch dreimaliges Sublimieren gereinigt worden war, dargestellt und durch Destillation von JCl_3 und Cl befreit.

1. Versuchsreihe:

	v	Λ
$t = 0°$	19·72	0·462
	„	0·421 nach einstündigem Stehen

[1]) Vergl. auch Ber. d. d. chem. Ges., Ref. 19, 98. 677: Journ. Chem. Soc. 50, 330. 864. 1006.

[2]) Einzelne Ergebnisse dieser Messungen wurde von mir bereits 1901 auf dem russischen Naturforscher-Kongress in St. Petersburg mitgeteilt (vergl. Journ. d. russ. physiko-chem. Ges. 34, II, 55 (1902).

v	Λ
"	0·414 nach sechsstündigem Stehen
"	0·417 nach dreitägigem Stehen
10·1	0·723 15 Min. nach dem Einbringen des JCl
"	0·328 nach 30 Min.
"	0·255 nach drei Stunden
"	0·516 (nach dem Abkühlen auf — 20°)
"	0·324 nach 15 Min.

Hiernach stellt sich heraus, dass es sehr wesentlich darauf ankommt, wie schnell man arbeitet, indem die Leitfähigkeitswerte bei längerm Verweilen der Lösung im Messgefäss, sowie beim langsamen Lösen sehr erheblich vermindert werden. In der zweiten Versuchsreihe wurde mit möglichster Beschleunigung gearbeitet.

2. Versuchsreihe.

$t = 0°$	1000	4·370
	"	3·638 nach ½ Stunde
	100	0·810
	"	0·606 nach ½ Stunde
	10	0·706
	"	0·269 nach ½ Stunde
	"	0·192 nach einer Stunde

Nimmt man die ersten Werte als der Leitfähigkeit des Chlorjods am nächsten liegend an, so erhalten wir für

Chlorjod:	10	0·706
	100	0·813
	1000	4·37

Tabelle 12. Trichlorjod, Cl_3J.

Die Verbindung wurde in flüssigem Schwefeldioxyd dargestellt, indem pulverförmiges Jod in SO_2 suspendiert und mit trocknem Chlorgas behandelt wurde. Die mit Leichtigkeit sich bildenden Kristalle werden von der Mutterlauge getrennt und sind sofort rein; vor der Verwendung wurden sie noch aus einem Kölbchen sublimiert.

	v	Λ
$t = 0°$	100	0·674
	1000	2·29.

Auch hier nimmt die Leitfähigkeit beim Stehen der Lösung allmählich ab, indem z. B. bei $v = 100$, Λ nach einer Stunde auf 0·548 fiel.

Tabelle 13. Bromjod, $JBr = 207$.

a. Käufliches Präparat (Schuchardt), gemessen im Widerstandsgefäss mit platinierten Elektroden im Herbst 1900:

	v	Λ
$t = 0°$	10	3·21
	16	3·57
	100	22·47
	1000	49·54.

Tabelle 14.

β. **Reines Brom und Jod in flüssigem Schwefeldioxyd zusammengebracht, entsprechend 1 Brom : 1 Jod.**

Das Widerstandsgefäss enthielt unplatinierte Elektroden und wies keine Gummiteile auf. Spezifische Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds betrug: $\varkappa = 0{\cdot}28.10^{-5}$. Zuerst wurde ein Äquivalent Brom (vergl. Tabelle 2) gelöst und gemessen:

	v	Λ
$t = 0°$	35·4	0·242

Alsdann wurde ein Äquivalent Jod hinzugetan und bei 0° gelöst; die Lösung vollzog sich sehr langsam, und der letzte Rest des Jods wurde erst nach mehrstündigem Digerieren (im Widerstandsgefäss) bei 0° aufgenommen.

Da das Jod allein im flüssigen Schwefeldioxyd sehr wenig löslich ist, so spricht die Tatsache der erhöhten Löslichkeit bei Gegenwart von Brom für einen chemischen Vorgang zwischen Jod und Brom. — Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit geben nun ein unzweideutiges Zeugnis für die stattgefundene Vereinigung, bezw. die Bildung von Bromjod, JBr:

$t = 0°$	$v =$	35·4	86·0	271·1	688·0
	$\Lambda =$	3·88	12·18	24·63	36·85

(Die Λ-Werte beziehen sich auf die korrigierte, d. h. um die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels verminderte Äquivalentleitfähigkeit.)

Trotzdem nun beide Versuchsreihen an ganz verschiedenen Präparaten vorgenommen wurden, unter ganz abweichenden Bedingungen, so ergaben sich die Λ-Werte als von derselben Grössenordnung. Das Bromjod ist also ein Stromleiter von der Art eines wahren, binären Salzes, z. B. des

Dimethylammoniumchlorids, $N(CH_3)_2H_2Cl$ in flüssigem Schwefeldioxyd.

$t = 0°$	$v =$	64	128	256	512	1024
	$\Lambda =$	14·2	17·5	23·0	29·6	39·6

Es ist ein besserer Elektrolyt, als z. B. Monoäthyl-, bezw. Monobenzylammoniumchlorid[1]).

b. Arsentrichlorid als Lösungsmittel.

Die Messungen wurden gemacht im Juni 1900.

Die spezifische Leitfähigkeit des $AsCl_3$ betrug: $\varkappa_{25} = 1{\cdot}45.10^{-6}$.

Tabelle 15. Chlorjod, JCl.

Kristallinisches Chlorjod (wie bei 2, a) wurde in gewogener Menge im Arsentrichlorid aufgelöst und durch fortschreitendes Verdünnen (im Widerstandsgefäss selbst) auf die gewünschten Konzentrationen gebracht. Die Lösung war rotbraun gefärbt.

	v	Λ
$t = 25°$	15·5	2·21 (nach 5 Minuten 2·16)
	31·0	2·29 (nach 5 Minuten 2·25)
	62	2·39 (nach 5 Minuten 2·32)
$t = 0°$	62	3·585

[1]) Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 168 (1902).

Bei 25° Versuchstemperatur bleiben demnach die Λ-Werte trotz fortschreitender Verdünnungen nahezu konstant.

Tabelle 16. Trichlorjod, JCl_3.

Gemessen im Frühjahr 1900 im Widerstandsgefäss mit platinierten Elektroden.
Spezifische Leitfähigkeit des $AsCl_3$: $\varkappa_{25} = 1{\cdot}8.10^{-6}$.
Das beim Schwefeldioxyd genannte Präparat wurde zur Herstellung der ersten Lösung ($v = 25$) benutzt, welche durch direkte Verdünnung im Widerstandsgefäss die weitern Lösungen lieferte. Die erste Lösung war gelbbraun.

	v	Λ
$t = 25°$	25	0·43
	50	0·38
	75	0·34

Bei der Versuchstemperatur ($t = 25°$) zeigen die Λ-Werte eine mit der Verdünnung sich steigernde Abnahme.

Zur Vermeidung von Irrtümern, wurde für die fernern Versuche ein besonders sorgfältig gereinigtes Arsentrichlorid angewandt. Das vorher bereits destillierte Präparat wurde bei Ausschluss von Luftfeuchtigkeit fraktioniert, das frisch erhaltene Destillat (Siedepunkt 129° i. D. bei 752 mm) wurde mit einem Strom von getrockneter Kohlensäure behandelt, um flüchtige Zersetzungsprodukte, Chlor u. s. w., zu entfernen. Tatsächlich wurde hierbei ein Präparat erhalten, dass auf Grund der spezifischen Leitfähigkeit als recht verschieden von dem durch einfache Destillation[1]) gewonnenen bezeichnet werden muss. Die spezifische Leitfähigkeit des reinsten Arsentrichlorids betrug bei 25°: $x = 1{\cdot}2.10^{-7}$, bezw. in max. $2{\cdot}6.10^{-7}$. Das benutzte Jodtrichlorid war aus reinem JCl_3 durch freiwillige Sublimation im verschlossenen Gefäss in grossen Kristallen gewonnen worden.

Tabelle 17. Jodtrichlorid, JCl_3.

Gemessen im Dezember 1901.
Spezifische Leitfähigkeit des Arsentrichlorids bei 25°: $\varkappa = 1{\cdot}8.10^{-7}$.

		$v =$ 83·5	175	314
$t = 25°$	$\Lambda =$	0·0860	—	0·29
$t = -14°$	$\Lambda =$	0·258	0·430	0·528

Die Lösung war bläulichgelb gefärbt.

Um einen etwaigen Einfluss der Platinierung der Elektroden zu eliminieren, wurde eine weitere Versuchsreihe in Widerstandsgefässen mit blanken Platinelektroden und mit einem frisch destillierten (mit CO_2 behandelten) Arsentrichlorid durchgeführt.

[1]) Vgl. Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 214 (1900): $\varkappa_{25} = 1{\cdot}33.10^{-6}$.

Tabelle 18. Jodtrichlorid.

Gemessen im Dezember 1901.

Spezifische Leitfähigkeit des Arsentrichlorids betrug bei 25°: $\varkappa = 1{\cdot}2.10^{-7}$.

		$v = 129$	218	400
$t = 25^{\circ}$	$\Lambda =$	0·0864	—	0·34
$t = -15^{\circ}$	$\Lambda =$	0·640	0·671	0·723

Die Lösung ist schwach bräunlich gelb.

Sowohl Jodtrichlorid, JCl_3, als auch Jodmonochlorid JCl sind demnach in Arsentrichloridlösung Elektrolyte. Die Leitfähigkeit nimmt mit der Verdünnung zu; dagegen ist für beide Elektrolyte der Temperaturkoeffizient negativ.

Tabelle 19. Bromjod, JBr.

Die Messungen wurden im Juni 1900 ausgeführt.

Die spezifische Leitfähigkeit des Arsentrichlorids betrug: $\varkappa_{25} = 1{\cdot}33.10^{-6}$.

a. Durch Zusammenbringen äquivalenter Lösungen von Brom und Jod

$t = 25^{\circ}$. Jod allein:
$v = 100$. Die Lösung war gefärbt wie eine verdünnte Lösung von $KMnO_4$.
Bei Einschaltung von 1000 Siem.-Einh. zeigte die Flüssigkeit auf der Brücke den Nullpunkt bei $a = 1{\cdot}95$ cm,

Brom allein:
$v = 100$.
Die Lösung war gelbbraun gefärbt.
Bei Einschaltung des Widerstandes von 1000 Siem.-Einh. stand der Nullpunkt ein bei $a = 1{\cdot}50$ cm,

während das reine Lösungsmittel $AsCl_3$ bei 1000 Siem.-Einh. auf der Brücke den Nullpunkt $a = 1{\cdot}60$ cm ergab, — demnach kann die Leitfähigkeit der einzelnen Elemente praktisch $= 0$ gesetzt werden.

Nunmehr wurden beide Lösungen vereinigt, wobei der Nullpunkt sich sofort auf 7·4 cm verschob:

$J + Br$.

v	Λ
200	1·53
300	1·42
400	1·43

Um hierbei die Rolle der Temperatur und der grössern Konzentrationen zu ermitteln, wurde eine andere Versuchsreihe angestellt.

$t = -5{\cdot}5^{\circ}$. Jod allein:
$v = 20$. Lösung tief rotviolett.
$w = 1000$ Siem.-Einh., auf der Brücke $a = 1{\cdot}4$ cm.

Brom allein:
$v = 5$. Lösung gelbbraun,
bei $w = 1000$ Siem.-Einh. stand der Nullpunkt auf der Brücke bei $a = 1{\cdot}2$ cm ein.

Das reine Lösungsmittel $AsCl_3$ gab seinerseits bei $w = 1000$ Siem.-Einh. den Nullpunkt bei $a = 1{\cdot}25$ cm; demnach ist die Leitfähigkeit der Elemente, einzeln gelöst, praktisch $= 0$ zu setzen.

Wiederum wurden beide Lösungen (je 10 ccm) vereinigt und gut durchgemischt.

$J + Br_4$.

Trotz der doppelten Verdünnung wurde bei einem Widerstand von $w = 1000$ Siem.-Einh. eine erhebliche Steigerung der Leitfähigkeit konstatiert, indem der Nullpunkt bei $a = 9{\cdot}2$ cm einstand!

Es wurden folgende Daten erhalten, wenn die Verdünnung v auf 1 Atom Jod bezogen wird:

$J + Br_4$	v	Λ
	40	0·385
	60	0·458

Um zu prüfen, wie ein weiterer Jodzusatz zu der letztern Verdünnung sich äussern würde, wurde ein Atom Jod hinzugefügt und das Volumen auf $v = 80$ gebracht, hierbei stieg Λ auf 0·683.

Diese Lösung wurde verdünnt auf

$$v = 100, \quad \Lambda = 0{\cdot}763.$$

Berücksichtigen wir dagegen die gesamte Jodmenge und berechnen das Volumen wiederum auf 1 Atom Jod, so erhalten wir eine Halbierung der eben gefundenen Werte, welche sich also auf eine Verbindung $J + Br_2$ beziehen:

$J + Br_2$	v	Λ
	40	0·341
	50	0·387

Beim Vergleich der Zahlen für $J.Br_4$ mit denen für $J.Br_2$ erkennen wir unschwer, dass die erstere Verbindung eine grössere Leitfähigkeit besitzt, bezw. die Existenz eines Körpers JBr_3 (analog JCl_3) in der Lösung angenommen werden kann.

Um schliesslich die Bedeutung der Reinheit des Lösungsmittels für die absolute Grösse der Λ-Werte zu ermitteln, wurde ein besonders sorgfältig hergestelltes Arsentrichlorid verwandt (vergl. Tabelle 17).

Tabelle 20. $J + Br_5$.

Gemessen im Dezember 1901.

Spezifische Leitfähigkeit des Arsentrichlorids betrug bei 25°: $\varkappa = 1{\cdot}8.10^{-7}$.

Das Widerstandsgefäss besass blanke Elektroden.

Jod allein gelöst:

	$v =$ 64
$t = 25°$	$\Lambda =$ 0
$t = 0°$	$\Lambda =$ 0
$t = -14°$	$\Lambda =$ 0·0076

Die Lösung war wie eine $KMnO_4$-Lösung gefärbt.

Jod + Brom ($J_1 + Br_5$):

	$v =$ 64	130
$t = 25°$	$\Lambda =$ 0·058	0·093
$t = -13°$	$\Lambda =$ 0·085	0·137 ($t = 16°$)

Die Lösung war braungelb gefärbt.

Zusammenfassend können wir sagen, dass im Arsentrichlorid als Ionisierungsmittel sowohl Chlorjod, JCl, als auch Jodtrichlorid JCl_3 und Bromjod Leiter des elektrischen Stromes sind; die Äquivalentleitfähigkeit wächst mit der Verdünnung und mit abnehmender Temperatur. Da die freien Halogene (Brom und Jod) an sich keine nennenswerte Leitfähigkeit in $AsCl_3$ aufweisen[1]), demnach die etwaige Annahme über die Bildung von $AsCl_3X_2$ (wenn $X_2 = Br_2$ oder J_2) und Stromleitung infolge dieser neuen Körper ausgeschlossen ist, so erscheint es nahegerückt, die leitenden Halogenverbindungen JCl, JCl_3, JBr_4 als „Salze" anzusehen.

[1]) Vergl. Seite 406 u. 421.

c. Sulfurylchlorid als Lösungsmittel.

Die Versuche wurden ausgeführt im Juni 1900.

Die spezifische Leitfähigkeit des SO_2Cl_2 betrug: $\varkappa_{25} = 2{\cdot}8.10^{-7}$.

Tabelle 21. Chlorjod, JCl.

Das bereits in den andern Fällen verwandte Präparat gelangte auch in diesem Fall zur Anwendung; Chlorjod löste sich leicht in der Kälte mit rotbrauner Farbe auf.

	v	Λ
$t = 25^\circ$		
	7·5	0·75
	15·0	0·64
$t = 0^\circ$	15·0	1·09

Tabelle 22. Trichlorjod, JCl_3.

Auch hier wurde das vorher charakterisierte Präparat verwandt; die Lösung war gelbbraun gefärbt.

$t = 0^\circ$	v	Λ
	16·5	1·25
	33·0	1·32
	49·5	1·38
	66·0	1·37

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass in dem Sulfurylchlorid eventuell freies Chlor vorhanden sein konnte, wodurch eine Verschiebung der Resultate immerhin möglich schien, so wurde fernerhin eine besondere Sorgfalt auf die Herstellung des Lösungsmittels verwandt. Zu diesem Behuf wurde das gelblich gefärbte Sulfurylchlorid bei Ausschluss von Feuchtigkeit faktioniert (Siedepunkt = 69·85 i. D. bei 762·5 mm), die farblosen Fraktionen besonders aufgefangen wurden und etwa $^1/_4$—$^1/_2$ Std. einem scharfen Strom getrockneter Kohlensäure unterworfen. Auf diesem Wege wurde ein Sulfurylchlorid gewonnen, dessen spezifische Leitfähigkeit überaus gering war, und zwar gleich der des reinsten bisher von Kohlrausch und Heydweiller erhaltenen Wassers: $t = 25^0$, $\varkappa = 0{\cdot}30.10^{-7}$ bis $0{\cdot}8.10^{-7}$.

Das Jodtrichlorid war aus Jod und Chlor in SO_2 dargestellt worden; benutzt wurden gelbbraune grosse Kristalle, die durch freiwillige Sublimation im luftdicht verschlossenen Gefäss entstanden waren.

Tabelle 23. Jodtrichlorid.

Gemessen im Dezember 1901.

SO_2Cl_2: $\varkappa_{25} = 0{\cdot}47.10^{-7}$. Lösung bräunlich gelb.

		$v =$ 72	136	
$t = 25^\circ$	$\Lambda =$	0·632	0·245	Lösungen hellgelb
$t = 0^\circ$	$\Lambda =$	1·53	1·50	Lösungen hellgelb
$t = -13^\circ$	$\Lambda =$	1·86	1·98	Lösungen hellgelb

Anm.: Das Widerstandsgefäss hatte blanke Elektroden.

Tabelle 24. Jodtrichlorid.

Gemessen im Dezember 1901.

SO_2Cl_2 hatte $\varkappa_{25} = 0{\cdot}6.10^{-7}$. Lösung bräunlich gelb.

		$v = 50$	90
$t = 25°$	$\varLambda =$	1·16	0·733
$t = 0°$	$\varLambda =$	1·72	1·75
$t = -15°$	$\varLambda =$	1·82	2·02

Wir erkennen hieraus, dass das Jodchlorid, sowie das Jodtrichlorid unzweifelhaft Stromleiter sind; ferner ersehen wir, dass die Temperatur bei dem letztern „Salz" eine eigentümliche Rolle spielt: des Jodtrichlorid hat bei gegebener Konzentration, in SO_2Cl_2-Lösungen einen negativen Temperaturkoeffizienten. Drittens ergibt sich, dass für verschiedene Konzentrationen, je nach der Temperatur, die $\varLambda$-Werte ein verschiedenes Verhalten aufweisen: a) bei 25° nehmen die $\varLambda$-Werte ab bei zunehmender Verdünnung, bei 0° bleiben die $\varLambda$-Werte bei wachsender Verdünnung nahezu unveränderlich, c. bei — 13°, resp. — 15°, endlich, steigen die $\varLambda$-Werte an mit ansteigender Verdünnung. Wir haben daher, je nach der Temperatur, gleichsam drei verschiedene Elektrolyte vor uns.

Ein ähnliches Verhalten scheint auch dem Jodchlorid JCl zuzukommen.

Tabelle 25. Jod + Brom, im Verhältnis von $J_1 + Br_{1\cdot5}$.

Die Versuche wurden im Dezember 1901 angestellt.

Spezifische Leitfähigkeit des Sulfurylchlorids: $\varkappa_0 = 1{\cdot}2.10^{-7}$.

Das Widerstandsgefäss besass blanke Elektroden.

Jod allein gemessen: J_1

		$v = 20$
$t = -8°$	$\varLambda =$	0·150
$t = 0°$	$\varLambda =$	0·111
$t = 25°$	$\varLambda =$	0·015

Brom allein gemessen: Br_1

		$v = 8$
$t = 0°$	$\varLambda =$	0

(Auch nach $2^1/_2$stündigem Stehen keine) Änderung)

Jod + Brom ($J_1 + Br_{1\cdot5}$).

		$v = 40$
$t = -9°$	$\varLambda =$	0·235
$t = 0°$	$\varLambda =$	0·128
$t = +25°$	$\varLambda =$	0·012

Tabelle 26. Jod + Brom ($J_1 + Br_3$).

Gemessen im Dezember 1901.

Spezifische Leitfähigkeit des (durch CO_2 gereinigten) SO_2Cl_2 betrug: $\varkappa_{-13} = 0{\cdot}8.10^{-7}$.

Das Widerstandsgefäss hatte blanke Elektroden.

Jod allein:

J_1

Lösung tief violettrot.

		$v = 42$	80
$t = 25^{\circ}$	$\Lambda =$	—	0·000
$t = 0^{\circ}$	$\Lambda =$	0·0115	0·012
$t = -12^{\circ}$	$\Lambda =$	0·064	—
I. $t = -16^{\circ}$	$\Lambda =$	—	0·145

Die Lösung ($v = 80$) verblieb während 15 Stunden und ergab wiederum, bei violettroter Färbung:

II. $t = -16^{\circ}$	$\Lambda =$	—	0·147

Jod + Brom:

$J_1 + Br_8$

Zu der Lösung II. wurde nun die entsprechende Menge Brom (in einer Kapillare) hinzugefügt, — die Lösung wird gleich gelbbraun.

		$v = 80$
$t = -14^{\circ}$	$\Lambda =$	0·252

weiter abgekühlt auf

$t = -68^{\circ}$	$\Lambda =$	0·64

hierbei gefriert die Lösung; wieder geschmolzen und erwärmt auf

$t = -14^{\circ}$, so	$\Lambda =$	0·250

Aus den tabellierten Daten ergibt sich folgendes:

1. Freies Jod gibt in Sulfurylchlorid eine violettrote Lösung (gleichgefärbt wie eine CS_2-Jodlösung), die ein Stromleiter ist.

2. Wird zu einer solchen Jodlösung freies Brom gegeben, so tritt offenbar eine chemische Verbindung zwischen Brom und Jod ein.

3. Das entstandene Bromjod ist ein Elektrolyt, welcher den Strom besser leidet als die Komponenten Brom und Jod zusammen.

4. der Temperaturkoeffizient ist in allen Fällen negativ.

d. Phosphortrichlorid, PCl_3, als Lösungsmittel.

Es sei hier notiert, dass auch Phosphortrichlorid als Ionisierungsmittel für Chlorjod geprüft wurde; PCl_3 wurde frisch destilliert. Siedepunkt 75·5° (i. D.) bei 757 mm.

Bei $v = 18$ betrug die Leitfähigkeit Null, indem, selbst bei Einschaltung 2000 Siem. Widerstand, keine Verschiebung auf der Brücke konstatiert werden konnte. Die Lösung war tiefviolett.

e. Stickstofftetroxyd, N_2O_4, als Lösungsmittel.

Wir wollen hier noch anfügen, dass, sowohl bei 0°, als auch bei 25°, Jod, (sehr wenig löslich), Jodtrichlorid, Brom und Bromjodid in Stickstofftetroxyd selbst bei $w = 10000$ Ohm keine Verschiebung auf der Brücke erkennen liessen, demnach in diesem Solvens Nichtelektrolyte sind.

Diskussion der Messungsergebnisse an Chlorjod und Bromjod.

Wenn wir die in diesem Abschnitt gewonnenen Daten im Zusammenhang überblicken, so gelangen wir zu dem Ergebnis, dass sowohl das Jodmonochlorid, als auch Jodtrichlorid und Bromjod in den benutzten Lösungs- und Ionisierungsmitteln, flüssigem Schwefeldioxyd, Arsentrichlorid ($AsCl_3$) und Sulfurylchlorid (SO_2Cl_2), — Leiter

des elektrischen Stromes sind. Stellen wir uns auf den Boden der elektrolytischen Dissociationstheorie, so können wir die genannten Verbindungen als Elektrolyte, „Salze", ansprechen und müssen uns nun fragen, wie die Leitfähigkeit zu stande kommen, und welche Ionen man hierbei in Betracht ziehen kann, da nach sämtlichen bisherigen Erfahrungen und Anschauungen jene Körper — JCl, JCl_3, JBr, bezw. JBr_3 — keinesfalls zu der Gruppe der Elektrolyte gerechnet werden dürfen.

Bei der Diskussion dieser Fragen müssen wir naturgemäss dieselben Annahmen machen und auf ihre Zulässigkeit prüfen, welche wir anlässlich der Frage nach der Elektrolytnatur des elementaren Broms und Jods (vergl. Seite 411 ff.) durchmustert haben. Die abermalige und eingehende Besprechung dieser möglichen Fälle würde im wesentlichen auf eine Wiederholung des bereits dort Gesagten hinauslaufen, so dass wir hier nur kurz bemerken können, dass 1. weder eine chemische Wechselwirkung, 2. weder ein Additionsvorgang, bezw. die Bildung von komplexen Verbindungen, 3. noch auch eine „metallische" Leitfähigkeit wahrscheinlich erscheinen.

Wenn wir die dort erwogene Möglichkeit einer Bildung von positiven und negativen Jodionen beibehalten, so müssen wir auch hier den Halogenverbindungen als solchen, also ohne eine vorherige Um- und Neubildung vorauszusetzen, die Fähigkeit der Stromleitung und der elektrolytischen Dissociation zusprechen. Alsdann liegt es nahe, die Körper als Salze der positiven Jodionen mit den negativen Chlor- und Bromionen aufzufassen:

$$JCl = J^{\cdot} + Cl';$$
$$JCl_3 = J^{\cdot\cdot\cdot} + Cl_3''', \text{ und analog —}$$
$$JBr = J^{\cdot} + Br', \text{ bzw.}$$
$$JBr_3 = J^{\cdot\cdot\cdot} + Br'''.$$

Es sei noch bemerkt, dass die Haftintensität[1]) des Jods für negative Elektrizität eine sehr geringe ist, verglichen mit der des Chlors, bezw. Broms, und zwar:

für Chlor = 1·31, für Brom = 0·94, für Jod = 0·52.

In gleicher Weise unterscheidet sich das Jod wesentlich vom Chlor und Brom hinsichtlich der Ionisierungswärme[2]) bei der Bildung von negativen Ionen; es hat

Cl = 399, Brom = 289 und Jod = 137 K.,

demnach bekundet das erstere Element die grösste Neigung, das letztere die geringste Tendenz zum Übergang in den Zustand der resp. Anionen,

[1]) Le Blanc, Elektrochemie 227 (1900); van't Hoff, Vorles. III, 82 (1900).
[2]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie 2[1], 954 (1893).

bezw. ist das erstere am meisten bestrebt, die elektrische Ladung zu behalten, während das letztere das geringste Bestreben hierzu aufweist.

Auffallend ist auch der Unterschied für die drei homologen Elemente in Bezug auf die Dielektrizitätskonstanten:

flüssiges Chlor	hat	D.-K[1])	bei	14^0	=	1·88, bezw. 1·93,
„ Brom	„	D.-K[2]).	„	23^0	=	3·18,
festes Jod	„	D.-K[2])	„	23^0	=	ca. 10·3.

Hier anknüpfend, wollen wir noch etliche Citate allgemeiner Natur bringen, die auf die beim elementaren Jod und Brom gemachten Annahmen der Spaltbarkeit, sowie auf die Frage nach der Elektrolytnatur der Elemente überhaupt Bezug haben.

Es liegen zahlreiche Angaben dafür vor, dass die Molekeln der Elemente sich leicht in Atome spalten, bezw. dass diese letztern an den Reaktionen beteiligt sind[3]). Es sei an die Lösungs-, bezw. Diffusionsversuche von Hoitsema[4]) und von Winkelmann[5]) erinnert, aus welchen sich ergibt, dass nicht die Molekel, sondern nur die Atome des Wasserstoffs durch Palladium und Platin hindurchtreten, bezw. in Palladium sich lösen. Ramberg[6]) fand beim Messen der Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Brom und organischen Säuren (in wässriger Lösung), dass die Ergebnisse sich nur dann ungezwungen erklären lassen, wenn man eine Spaltung der Brommolekeln in Bromatome annimmt. Die gleiche Spaltung, in relativ kleiner Menge, nimmt auch L. Bruner[7]) bei der Bromierung des Benzols an; hierbei ergab sich ferner, dass die katalytische Wirksamkeit des Jods als Bromüberträger in einem primären Dissociationszustand[7]) des Bromjods und der Einwirkung von atomarem Brom beruht, gemäss der Formel $JBr \rightleftarrows 2J + Br$, der eine viel grössere Gleichgewichtskonstante haben muss als der Dissociationszustand $Br_2 \rightleftarrows 2Br$[8]).

Wenn nun der Zerfall der Molekeln eines Elementes in Atome re-

---

[1]) Linde, Wied. Ann. **56**, 546 (1895); Coolidge, Diese Zeitschr. **32**, 630 (1900).

[2]) Schlundt, Journ. Phys. Chem. **5**, 503 (1901).

[3]) Euler, Diese Zeitschr. **36**, 645 (1901).

[4]) Diese Zeitschr. **17**, 1 (1895); van't Hoff, Vorlesungen II, 72 (1899).

[5]) Drudes Ann. **6**, 104 (1901); **8**, 388 (1902).

[6]) Diese Zeitschr. **34**, 584 (1900).

[7]) Diese Zeitschr. **41**, 524 ff. (1902).

[8]) Es sei auch an die Spaltung der Jod- und Brommolekeln in Dampfform erinnert, sowie auf die mögliche Spaltung der Fluormolekeln verwiesen (Brauner, Ber. d. d. chem. Ges. **32**, 710. 1899).

lativ leicht und vor Eintritt der Reaktionen stattfindet, tritt dann auch nicht bei gewissen Elementen der Zerfall der Molekeln in Ionen ein?

„Nur ein zusammengesetzter Stoff (kein Element) kann die Fähigkeit elektrolytischer Leitung besitzen“, sagt Nernst[1]). In ähnlicher Weise äussert sich Ostwald[2]), unter besonderer Hervorkehrung der faktischen Seite des Problems, indem er konstatiert, dass „kein einziges Element, ja kein einziges Ion, ob elementar oder zusammengesetzt bekannt ist, welches sowohl als Kation, wie auch als Anion wirken kann.“

Wir wollen nun nachschauen, ob diese Anschauungen durchweg stichhaltig und von allen acceptiert sind.

Bereits im Eingang haben wir der Ansicht von Helmholtz[3]) Raum gegeben, welcher (1881) die Ansicht entwickelte, dass alle Stoffe Elektrolyte sind, und ferner folgendes aussprach: „Dasselbe Atom kann in verschiedenen Verbindungen mit elektrischen Äquivalenten von entgegengesetztem Zeichen beladen sein.“ Hiernach erscheint es zulässig, und ist es sehr wohl möglich, dass, erstens, auch ein Element ein Elektrolyt sein kann, und zweitens, dass ein und dasselbe (elementare) Ion bald als Kation, bald als Anion wirken kann, d. h. Anion und Kation wären demnach nur relative Begriffe, was bereits von Solly[4]) (1836) ausgesprochen worden ist.

Ferner sei auf die autoritative Ansicht van't Hoffs[5]) verwiesen, welcher — aus den Versuchen Ewan's über die Proportionalität der Oxydationsgeschwindigkeit mit der Quadratwurzel aus dem Sauerstoffdrucke — den Schluss zog, dass die Sauerstoffmolekel gespalten sei unter Bildung von freien Atomen oder von Ionen, d. h. von positiv und negativ geladenen Atomen. In gleicher Weise diskutierte Clausius[6]) seinerzeit die Ursachen zwischen Ozon (mit einem negativen O-Atom) und Antozon (mit positiv geladenen O-Atomen); hierbei können wir nicht umhin, auch Schönbeins zu gedenken, der ja die Lehre vom positiven und negativen Sauerstoff geschaffen hat. Ohne alle Namen, die hierher gehören, zu nennen, sei jedoch schliesslich die Erklärung von Richarz[7]) noch angeführt, der z. B. für den Sauerstoff

[1]) Theoretische Chemie 639 (1898).
[2]) Lehrbuch der allgem. Chemie **2**[1], 806 (1893).
[3]) Vorträge **2**, 272. 274. 276 (1896).
[4]) Phil. Mag. (3) **8**, 402 (1836).
[5]) Diese Zeitschr. **16**, 411 (1895); Vorlesungen I, 196 (1898); dazu Engler, Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 1097 (1900); Bredig und Bemsel, Photogr. Arch. **1**, 33.
[6]) Pogg. Ann. **103**, 644; **121**, 250 (1864).
[7]) Ber. d. d. chem. Ges. **21**, 1678 (1888).

neben seinen normalen (negativen) Ladungen zum Teil auch positive Ladungen zulässt.

Anderseits muss darauf hingewiesen werden, dass mehrere Daten die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit für das Vorkommen ein und desselben Ions bald als Anion, bald als Kation ergeben. Zu diesem Behuf citieren wir das S-Ion, welches in den Metallsulfiden die Rolle eines zweiwertigen Anions[1]) spielt:

$$Me_2S \rightarrow 2\,Me + S'';$$

ungeachtet dessen scheint es aber in den Sauerstoff- und Halogenverbindungen als ein mehrwertiges Kation[2]) auftreten zu können:

$$SO_2 \rightarrow SO^{\cdot\cdot} + O'' \rightarrow S^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + O'' + O''.$$ (Vergl. auch Tabelle 30.)

Das gleiche gilt in noch höherm Masse für das Selen und Tellur, welche in den Seleniden und Telluriden als Anionen Se'' und Te''[2]) wirken, während z. B. in den elektrolysierbaren Chloriden des Tellurs sicherlich das Tellur als Kation wirkt.

Es sei nebenbei bemerkt, dass Faraday[3]) das Schwefelatom für befähigt erachtete, entweder als Kation S oder als Anion S aufzutreten. (Vergl. auch Tabelle 30.)

Nach diesem Exkurs wollen wir nun im speziellen zu den Halogenen zurückkehren.

Hierbei ist es behufs Illustration des Werdegangs unserer theoretischen Anschauungen und für die möglichst unparteiische Beurteilung der von mir mitgeteilten Messungen erwünscht, die frühern Forschungen in gedrängter Übersicht zu rekapitulieren.

Das elektrolytische Verhalten der freien, wie der miteinander gebundenen Halogene: Chlor, Brom und Jod, Chlorbrom, Chlorjod und Bromjod, hat seit ihrer Entdeckung die Forscher beschäftigt. In der nachstehenden chronologischen Tabelle will ich versuchen, die mir bekannt gewordenen Daten der verschiedenen Messungen übersichtlich zu ordnen (siehe Seite 430 und 431).

Diesen Angaben können wir — mit Ausnahme der zuletzt genannten Messungen jüngern Datums — nur einen bedingten Wert beilegen. Es ist das darin begründet, dass 1. die Reinheit der Untersuchungsobjekte fraglich, in jedem Fall nicht sicher gestellt ist, indem die Methode der Reinigung weniger durchgearbeitet und die Rolle der Beimengungen (bezw. der Feuchtigkeit) weniger erfasst waren, —

[1]) Ostwald, Analyt. Chemie 53 (1901) — Küster, Zeitschr. f. Elektrochem. 8, 497 (1902).

[2]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 522 (1902).

[3]) Vergl. Helmholtz, Vorträge II, 272 (1896).

Im ungelösten Zustande.

	Flüss. Chlor	Brom (flüss.)	Jod	Chlorbrom	Chlorjod	Bromjod
Gay-Lussac[1]) (1814)	—	—	Festes Jod scheint ein Nichtleiter zu sein	—	—	—
Balard[2]) (1826)	—	Nichtleiter	—	—	—	—
A. de la Rive[3]) (1827)	Nichtleiter	Nichtleiter	Nichtleiter	—	—	—
Kemp (1833)	Nichtleiter	—	Geschmolzen: Leiter	—	—	—
Faraday[4]) (1833)	—	—	—	—	Geschmolzen: Leiter; wird elektrolysiert, indem *J* zum negativen, *Cl* zum positiven Pol wandert	—
Inglis[5]) (1835)	—	Nichtleiter	Fest: Nichtleiter Geschmolzen: Leiter	—	—	—
Solly[6]) (1836)	Nichtleiter	Nichtleiter	Starr und geschmolzen: Nichtleiter, wenn rein	Leiter (guter)	Leiter (s. gut.)	Leiter
Knox[7]) (1840)	—	—	Geschmolzen: Leiter	—	—	—
Beetz[8]) (1854)	—	Vollkommener Nichtleiter	Wenn rein, so auch im geschmolzenen Zustande Nichtleiter	—	—	—
Exner[9]) (1882)	—	Leiter, z. B. bei 17° ist die Leitfähigkeit = 121.10–15; die Leitfähigkeit wächst mit der Temperatur	Leiter (fest u. flüssig), z. B. bei 110° = 120.10–10; die Leitfähigkeit wächst mit der Temperatur	—	—	—
Hampe[10]) (1887)	—	—	—	Nichtleiter	Nichtleiter	Nichtleiter
Braun[11]) (1894)	—	—	Joddampf bei starkem Erhitzen leitend	—	—	—

[1]) Ostwalds Klass. **4**, 4. [2]) Ann. Chim. Phys. **32**, 337; Pogg. Ann. **8**, 123 (1826). [3]) Phil. Mag. (2) **3**, 145. 151; Ann. Chim. Phys. **35**, 160 (1827); Pogg. Ann. **10**, 308 (1827); **15**, 526 (1829). [4]) Ostwalds Klass. **86**, 43. [5]) Phil. Mag. (3) **7**, 441. 444; **8**, 12. 130 Anm., 191; **9**, 450 (1835—1836). [6]) Phil. Mag. (3) **8**, 130. 400 (1836). [7]) Phil. Mag. (3) **16**, 188 (1840). [8]) Pogg. Ann. **92**, 452 (1854); auch Phil. Mag. (4) **8**, 191 (1854); für gewöhnlich ist geschmolzenes Jod Leiter. [9]) Wied. Ann. (2) **15**, 412 (1882). Polarisation war nicht vorhanden. [10]) Chem.-Zeitg. (1887); vgl. Ostwald, Lehrbuch der allg. Chemie **2**[1], 780 (1893). [11]) Diese Zeitschr. **13**, 155 (1894).

In Lösung:

Chlor: als kirstallisiertes Chlorhydrat ist ein Nichtleiter (Solly);
in Wasser gelöst ist ein Leiter (Solly, A. de la Rive); ein guter Leiter (Jakowkin, Diese Zeitschr. 29, 650; es ist μ gegeben).

Brom: in Schwefelkohlenstofflösung: Nichtleiter (Solly)
in Chlorschwefel (S_2Cl_2): Nichtleiter (Solly)
} bei Zusatz von einigen Tropfen Äther: Leiter (Solly);
in Wasser: guter Leiter (A. de la Rive); Leiter (Solly);
in Äther ist ein Leiter (Solly).

Jod: in Schwefelchlorür (S_2Cl_2) gelöst, ist ein Elektrolyt und wird vom Strom zersetzt (Inglis); ist kein Stromleiter (Solly);
in Schwefelkohlenstofflösung: Nichtleiter (Solly);
in Äther gelöst: Leiter (Solly), vgl. auch meine Messungen S. 416, Tabelle 9;
in Wasser gelöst: ein guter Leiter (A. de la Rive, Solly).

Chlorbrom: in Äther und in Wasser: Leiter (Solly);

Chlorjod, JCl: in Äther: guter Leiter (Solly);
in Wasser: guter Leiter; die spezifische Leitfähigkeit ist gleich der einer nahezu gleich konzentrierten wässrigen Salzsäure (Sullivan, Diese Zeitschr. 28, 543. 1899).

Bromjod: in Äther: Leiter (Solly);
in Schwefelchlorür und Schwefelkohlenstoff: Nichtleiter (Solly), werden durch Spuren Äther zu Leitern (Solly);
in Wasser: Elektrolyt, beim Stromdurchgang geht Jod zum negativen (d. h. gleich dem Wasserstoff) und Brom zum positiven Pol (A. de la Rive); Leiter (Solly), wobei weder Jod, noch Brom bei der Elektrolyse abgeschieden wird.

---

2. die Art der Untersuchungsmethode, ungenügend an sich, nur qualitative Ergebnisse bezweckte. Wenn ich trotzdem die zahlreichen Untersuchungen in möglichster Vollzähligkeit anzuführen mich bestrebt habe, so geschah dies, um zu zeigen, wie einst die hervorragendsten Forscher die Frage nach der Elektrolytnatur der freien Halogene, sowie ihrer Kombinationen als theoretisch zulässig und ganz natürlich betrachtet hatten —, die praktische Seite dieser Elektrolytnatur ist bald bejahend, bald verneinend durch die damaligen Messungen entschieden worden. Besondere Beachtung verdienen die Beobachtung von Faraday am Chlorjod (wasserfrei): „Chlorjod und Chlorsilber gaben Chlor am positiven und Jod oder Silber am negativen Pol[1]."

Dass hiernach das Jod genau dieselbe Rolle, wie das positive *Ag*-Ion spielte, wird als so selbstverständlich, so wenig auffällig angesehen, dass der grosse Forscher darüber kein Wort zu äussern für angebracht erachtet. —

[1]) Ostwalds Klassiker 86, 43.

Neuerdings haben sich Stimmen vernehmen lassen, welche diese längst entschwundenen Anschauungen und vergessenen Versuche gleichsam wiedererstehen lassen.

G. Oddo[1]) hat auf Grund der formalen Analogie des Trichlorjods JCl_3 mit $AuCl_3$, $FeCl_2$ u. a., sowie im Hinblick auf die Abweichungen von den Molekulargewichten, welche sämtliche Körper in Phosphoroxychlorid ergeben, geschlossen, dass JCl_3 dissociiert sei, und zwar elektrolytisch: $JCl_3 \rightarrow Cl_2J^{\cdot} + Cl'$.

Hierbei fällt auf, dass Jodmonochlorid, JCl, normal sich verhält, d. h. das Mol.-Gew. = 162—168 aufweist und in keinerlei Weise dissociiert ist. Dass das Trichlorid, JCl_3, statt Mol.-Gew. = 233·20 ein Mol. = 165—173, resp. 134—154 zeigt, dürfte an sich wohl noch kein Beweis für eine elektrolytische Spaltung sein, da ebenso leicht die Möglichkeit eines Zerfalls in $JCl + Cl_2$, sowie die Möglichkeit von Additionsprodukten mit $POCl_3$ in Betracht gezogen werden kann.

Beim Studium der Reaktion zwischen Chlor und Ammoniak und zur Erklärung der hier obwaltenden eigentümlichen molekularen Verhältnisse sind W. A. Noyes und A. C. Lyon[2]) zu einer Hypothese gelangt, nach welcher (zu einem minimalen Betrag) sich dissociierten:

$$Cl_2 \rightarrow Cl^{\cdot} + Cl', \text{ sowie}$$
$$NH_3 \rightarrow N''' + 3H^{\cdot} \text{ und}$$
$$NH_3 \rightarrow N^{\cdot\cdot\cdot} + 3H'.$$

Also hätten wir sowohl positive, als auch negative Chlor-, Stickstoff- und Wasserstoffionen.

Stieglitz[3]) sucht seinerseits diese Hypothese zu stützen, indem er die von Jakowkin studierten Erscheinungen an der Hydrolyse des Chlors heranzieht: $HClO + HCl \rightleftarrows H_2O + Cl_2$; hierbei nimmt er für Chlor $Cl_2 \rightarrow Cl^{\cdot} + Cl'$, und für unterchlorige Säure $ClOH \rightarrow Cl^{\cdot} + OH'$ an[4]).

Auf die schwachen Seiten der Hypothesen der genannten Autoren W. A. Noyes und Lyon, sowie Stieglitz hat bereits A. A. Noyes[5]) hingewiesen. Es sei noch erwähnt, dass Abegg (loc. cit.) ebenfalls ein Kation $J^{\cdot\cdot\cdot}$ annimmt, und dass Förster und Gyr[6]) ein Ion $J^{\cdot}$ als möglich zulassen.

---

[1]) Gazz. chim. **31**, II. 148. 151 (1901).

[2]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 460 (1901); Chem. News **85**, 14 (1902); Diese Zeitschr. **41**, 378 (1902).

[3]) Journ. Amer. Chem. Soc. **23**, 797 (1901); Diese Zeitschr. **41**, 378 (1902).

[4]) Vergl. auch Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4201 (1901). — Förster, Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 922 (1902).

[5]) Diese Zeitschr. **41**, 378 (1902); vgl. auch Journ. Phys. Chem. **6**, 72 (1902).

[6]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 3 (1903).

Wenn demnach bisher noch keinerlei überzeugendes und einwandfreies Material für die Existenz von positiven und negativen Chlorionen vorliegt, so ist der Versuch zur Annahme und Einführung derartiger Ionen in erkenntnistheoretischer Beziehung jedenfalls beachtenswert; durch diesen Versuch wird bekundet, dass eine Wandlung in unsern Ansichten über die Ionen für möglich und erwünscht erachtet wird.

Abschliessend wollen wir resumieren, dass

1. sowohl freie Halogene, insbesondere das elementare Jod und Brom, als auch deren Verbindungen untereinander, vornehmlich das Chlorjod, JCl und Trichlorjod JCl_3, sowie das Bromjod, in gewissen Solvenzien z. B. in (flüssigem Schwefeldioxyd, Arsentrichlorid und Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2) zu Leitern des elektrischen Stromes werden;

2. die äquivalente Leitfähigkeit Λ um so grösser ist, je niedriger die Temperatur ist;

3. im allgemeinen, bezw. bei tiefen Temperaturen besonders augenscheinlich, die Λ-Werte mit der Verdünnung zunehmen;

4. in Analogie mit den Verhältnissen in (wässrigen) Lösungen — auch im vorliegenden Fall diese Stromleiter als „Salze“, bezw. Elektrolyte, angesehen werden dürfen;

5. alsdann die Annahme der Bildung von positiven Bromionen, bezw. Jodionen $Br^{\cdot}$, $Br^{\cdot\cdot\cdot}$, $J^{\cdot}$ und $J^{\cdot\cdot\cdot}$ nahegelegt wird, indem die elektrolytische Dissociation etwa nach dem Schema sich vollzieht:

$$Br_2 \rightarrow Br^{\cdot} + Br',$$
$$J_2 \rightarrow J^{\cdot} + J',$$
$$JX \rightarrow J^{\cdot} + X',$$
$$JX_3 \rightarrow J^{\cdot\cdot\cdot} + 3X', \text{ wenn } X = Cl \text{ und } Br \text{ bedeuten}$$[1].

Wenn wir die Analogie mit der Ionentheorie der Elektrolyte nicht beibehalten wollten, so ist behufs Deutung des Verhaltens jener Körper die Möglichkeit einer Analogie mit der Ionisation in Gasen denkbar, unter Heranziehung der Lehre von den Elektronen: von den Jodmolekeln, bezw. den chemischen Verbindungen JX und JX_3 wird in dem Lösungs- und Ionisierungsmittel ein negatives Elektron losgetrennt werden, während der Rest, an Masse kaum vermindert, positiv zurückbleibt. An der Anode wird dann das negative Elektron abgeschieden; es tritt in die Anodenfläche ein und entzieht sich dem Nachweis, während die eventuell von ihm mitgeführten Molekeln des betreffenden Körpers wiederum in die Lösung hineindiffundieren. In gleicher Weise dürfte auch an der Kathode kein Nachweis der Ionen

[1]) Vergl. auch Abegg, Theorie der Valenz etc., 9 (1902).

möglich sein, da hier die positiven Substanzionen in die Elektrodenoberfläche eintreten und — indem sie sich mit einem negativen Elektron vereinigen — eine neutrale Molekel regenerieren[1]).

Behält man die Analogie mit der elektrolytischen Dissociation der Gase bei, so lässt sich — auch ohne Zuhilfenahme der Elektronen — die Ionisation deuten, indem man seine Zuflucht zu den von Richarz[2]) entwickelten Anschauungen nimmt: die ganze Masse des Atoms ist elastisch; beim Lösungsvorgang tritt eine Änderung des Atomvolumens ein, mit derselben ist aber eine elektrische Spannung verbunden, — ist nun ein Atom je nach den äussern Bedingungen fähig, verschieden grosse elektrische Ladungen auf seiner Oberfläche anzuziehen, so kann es als Träger der negativen hohen Ladung sich zusammenziehen, als Träger der positiven Elektrizität aber sich ausdehnen[3]).

III. Gruppe.

Halogenverbindungen des Phosphors, Arsens und Antimons; des Zinns; des Schwefels.

Untersucht wurden die nachbenannten Körper:

Phosphortribronid, PBr_3, durch Fraktionierung gereinigt, Siedepunkt 172° bei 757 mm;

Phosphorpentabromid, PBr_5, aus dem reinen $PBr_3 + Br_2$ in Schwefelkohlenstoff dargestellt;

Arsentribromid, $AsBr_3$, durch fraktionierte Destillation und Krystallisation gereinigt; Siedepunkt 221° bei 760 mm, 92° bei 14 mm., Schmelzpunkt 31°[4]);

Antimonpentachlorid, $SbCl_5$, durch fraktionierte Destillation gereinigt, Siedepunkt 92° bei ca 30 mm;

Zinntetrachlorid, $SnCl_4$, Siedepunkt 114° bei 757 mm;

Zinntetrabromid, Kahlbaumsches kristallinisches Präparat;

Schwefelbromid, S_2Br_2; das Kahlbaumsche Präparat wurde einer fraktionierten Destillation unterworfen, durch die zwischen 190—200° (unkorr.) übergehende Fraktion wurde alsdann während 10 Minuten ein schneller Strom getrockneten CO_2-Gases hindurchgeleitet, um etwaiges abdissociiertes Brom zu entfernen.

---

[1]) Stark, Die Elektrizität in Gasen, S. 273. 289 (1902); Naturwiss. Rundschau, S. 533 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **40**, 180ff. 607 (1902).

[3]) Vergl. auch Reinganum, Wied. Ann. (4) **10**, 354 (1903).

[4]) Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **29**, 373 (1902).

a. In Schwefeldioxyd.

Tabelle 27. Phosphortribromid, PBr_3.

Molekulargewicht = 270·9.

	v	Λ
$t = 0°$	24·0	0·151
	63·5	0·346
	259·0	0·798

Tabelle 28. Phosphorpentabromid, PBr_5.

Molekulargewicht = 430·8.

$t = 0°$	1715	11·36

Tabelle 29. Arsentribromid, $AsBr_3$.

Molekulargewicht = 314·88.

$t = 0°$	101·4	0·249
	925·3	2·347

Tabelle 30. Bromschwefel, S_2Br_2.

Molekulargewicht = 224.

Das Widerstandsgefäss besass unplatinierte Elektroden. Es sei besonders betont, dass sämtliche Λ-Werte die um die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels verminderten Daten repräsentieren.

1. Versuchsreihe. $t = 0°$.

Spezifische Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds: $\varkappa = 0{\cdot}167 . 10^{-5}$.

Die Lösung vollzieht sich relativ langsam unter Gelbfärbung der Flüssigkeit.

v =	45·1	95·6	215·5	538·9	1264
Λ_1 (Anfangswert)	0·405	0·809	2·214	5·915	10·13
Λ_2 nach 2 Stdn.	—	0·557	—	—	—
Λ_3 nach 12 Stdn.	0·193	—	—	—	—
Λ_4 nach 24 Stdn.	—	0·268	—	—	—

2. Versuchsreihe. $t = -10°$.

Im Hinblick auf die Veränderlichkeit der Λ-Werte mit der Zeit wurden einige Vorversuche bei tiefern Temperaturen angestellt, wobei sich eine grössere Konstanz der Leitfähigkeitswerte ergab.

Spezifische Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds: $\varkappa_{10} = 0{\cdot}284 . 10^{-5}$.

v =	51·81	158·1	382·1	943	1875	4862
Λ =	3·122	6·536	12·43	24·13	34·13	43·00

Während bei der Anfangskonzentration die Lösung intensiv gelb gefärbt war, wurde sie schliesslich nahezu farblos.

Tabelle 31. Antimonpentachlorid, $SbCl_5$.

Molekulargewicht = 297.

	v	Λ
$t = 0°$	11·3	0·212
	46·0	0·737
	224·0	27·29

Tabelle 32. Zinntetrachlorid, $SnCl_4$.

Molekulargewicht = 260·3.

	v	Λ
$t = 0°$	5·0	0·0075
	14·0	0·0396
	139·0	0·262

Tabelle 33. Zinntetrabromid, $SnBr_4$.

Molekulargewicht = 438·3.

$t = 0°$	7·9	0·157
	86·2	0·706
	1125	6·849

b. Arsentrichlorid als Lösungsmittel.

Tabelle 34. Phosphorpentabromid, PBr_5.

Leicht löslich; Lösung nahezu farblos.

$t = 25°$	113	0·396
	385	0·728

Tabelle 35. Zinntetrajodid, SnJ_4.

$t = 0°$	300	0·385
	600	0·792
	900	0·64

Anm. Die anfangs gelbliche Lösung wird rotviolett und opaleszent (Trübung).

Zusammenfassung.

Allem zuvor sei darauf hingewiesen, dass von mir[1]) bereits früher die Eigenleitfähigkeit, sowie das Lösungs- und Ionisierungsvermögen sowohl des Phosphortribromids, PBr_3, als auch des Arsentribromids, $AsBr_3$, Zinntetrachlorids, $SnCl_4$, und Antimonpentachlorids, $SbCl_5$, untersucht worden sind. Hierbei hatte sich ergeben, dass Phosphortribromid, Zinntetrachlorid und Antimonpentachlorid a. Nichtleiter des Stromes sind, b. ein überaus geringes Lösungsvermögen für Salze besitzen, und c. gelöste Elektrolyte (Salze und Säuren) nicht zu dissociieren vermögen. Dagegen zeigte Arsentribromid eine messbare eigene Leitfähigkeit und ergab für gelöste Salze ein erhebliches Ionisationsvermögen.

Aus den gegenwärtigen Messungen, bei welchen die Körper PBr_3, PBr_5; $AsBr_3$; $SnCl_4$, $SnBr_4$, SnJ_4; $SbCl_5$ und S_2Br_2 die Rolle der gelösten Substanzen und vermeintlichen Elektrolyte spielen, ergibt sich, dass sämtliche Körper unzweifelhaft Elektrolyte sind und — je nach der Natur des gewählten Lösungsmittels in höherm oder geringerm Masse Ionen abspalten.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 209 (1900); **29**, 371 (1902).

Dass diese Tatsache durch mancherlei anders geartete Messungen und Beobachtungen gestützt, bezw. gefordert wird, werden die nachstehenden Angaben dartun.

An frühern Messungen der elektrischen Leitfähigkeit von Chloriden des Phosphors, Arsens, Antimons, Wismuts und Zinns liegen vor die Untersuchungen von Kahlenberg und Lincoln[1]), sowie Lincoln[2]), welche mit organischen Lösungsmitteln arbeiteten. Zwecks bessern Überblicks seien die Messungsergebnisse dieser Forscher in der folgenden Tabelle geordnet wiedergegeben.

$t = 25^{\circ}$.

Elektrolyte:	PCl_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$[3])	$BiCl_3$	$SnCl_4$
Lösungsmittel:					
Methylalkohol[1]), CH_3OH	—	—	$\mu_{8·15} = 15·7$ $\mu_{1044} = 156·3$	—	—
Äthylalkohol[1]), C_2H_5OH	—	—	$\mu_{8·1} = 4·2$ $\mu_{260} = 29·4$	—	—
Aceton[1]), CH_3COCH_3	—	—	$\mu_{7·1} = 1·2$ $\mu_{113} = 3·34$	—	—
Äthylacetat[1]), $CH_3COOC_2H_5$	—	—	$\mu_{10·9} = 0·01$ $\mu_{21·8} = 0·019$	$\mu_{112} = 0·034$	—
Chloressigester[2]), $CH_2Cl.COOC_2H_5$	—	—	$\mu_{4·3} = 0·17$ $\mu_{44·7} = 0·34$	—	—
Paraldehyd[2]), $(CH_3COH)_3$	—	—	$v = 5·6$, $\mu = 0·202$ $v = 61·2$ $\mu = 0·53$	—	—
Acetessigester[1]), $CH_3COCH_2.COOC_2H_5$	$\mu_{1·8} = 0·026$ $\mu_{4·5} = 0·097$	$\mu_{0·5} = 0·087$ $\mu_{31} = 0·114$	$\mu_{0·75} = 0·03$ $\mu_{512} = 0·52$	$\mu_{5·65} = 0·06$ $\mu_{289} = 0·47$	$\mu_{202} = 1·08$ $\mu_{8\,8} = 2·37$
Benzaldehyd[1]), C_6H_5COH	—	—	$\mu_{1·96} = 0·12$ $\mu_{524} = 2·62$	—	—
Nitrobenzol[1]) [2]), $C_6H_5NO_2$	$\mu_{8·43} = 0·026$ $\mu_{16·9} = 0·042$	$\mu_{1·34} = 0·016$ $\mu_4 = 0·028$	$\mu_{1·83} = 0·023$ $\mu_{117} = 1·28$	$\mu_{8·5} = 0·8$ $\mu_{272} = 1·1$	—
o-Nitrotoluol[2]), $C_6H_4(NO_2)CH_3$	—	—	$\mu_{3·4} = 0·06$ $\mu_{34} = 0·39$	—	—

Anm. Die nach der Gefriermethode in Nitrobenzol ermittelten Molekulargewichte ergaben sich in verdünnter Lösung kleiner für: $AsCl_3$ (127 statt 180), PCl_3 (125 statt 136·3), $BiCl_3$ (204 statt 312·1); dagegen grösser für: $SbCl_3$ (256 statt 225·1), $SnCl_4$ (446 statt 258·87)[3]).

Die Ergebnisse der Leitfähigkeitsmessungen sind, infolge der spezifischen Eigenschaften der gewählten Lösungsmittel, leider nicht ein-

[1]) Journ. Phys. Chem. 3, 26—29. 30 (1899).

[2]) Journ. Phys. Chem. 3, 464—468 (1899).

[3]) Vergl. auch die Molekulargrösse des $SbCl_3$ in Äther: Raoult, Diese Zeitschrift 2, 371 (1888).

deutig. Namentlich sind die beiden besten Ionisationsmittel (Methyl- und Äthylalkohol) zugleich auch diejenigen Körper, welche mit dem gelösten Stoff ($SbCl_3$) in mehrfacher Weise reagieren können.

Zur Stütze dieser Anschauung sei auf die Fähigkeit des Methyl- und Äthylalkohols[1]) verwiesen, mit Salzen ($LiCl$, $CaCl_2$ u. a.), sowie mit verschiedenen Chloriden, (z. B. $AsCl_3$ $TiCl_4$, $SnCl_4$, $SbCl_5$ u. a.) stabile „Additionsprodukte" zu liefern. Hieraus hat van't Hoff[2]) bereits 1877 den Schluss auf die Vierwertigkeit des Sauerstoffs gezogen und dieses Element als basisches Element angesprochen. Es lässt sich sehr wohl die Annahme machen, dass die beiden Alkohole mit $SbCl_3$ salzartige Verbindungen liefern, welche in erster Reihe die Ursache für das starke Leitvermögen jener Lösungen bilden. Ganz unlängst hat Rosenheim mit seinen Schülern[3]) das Studium dieser „Additionsprodukte" aufgenommen und dargetan, dass Antimonpentachlorid sowohl mit Aldehyden, Säuren, Säureanhydriden, als auch Estern, Nitrobenzol und Kohlenwasserstoffen „Molekularverbindungen" gibt, wobei oft chemische Wechselwirkung (Substitution) eintritt.

Es liegt nun nahe, auch für die andern tabellierten Chloride die Möglichkeit und Wahrscheinlichkeit teils für die Bildung von salzartigen Verbindungen, teils für eine gleichzeitige chemische Wechselwirkung (unter Abspaltung von HCl etc.), in den Alkoholen, bezw. den von Rosenheim studierten Stoffen in Betracht zu ziehen, d. h. in denselben Stoffen, welche oben als Lösungsmittel dienten.

Ohne auf die Frage näher einzugehen, bis zu welchem Grade der eine oder der andere Umstand auf die ermittelte Leitfähigkeit der citierten Chloride von Einfluss gewesen ist, müssen wir konstatieren, dass auf Grund der Messungen von Kahlenberg und Lincoln, sowohl PCl_3 und $AsCl_3$, als auch $SbCl_3$, $BiCl_3$ und $SnCl_4$ in organischen Solvenzien Elektrolyte zu liefern vermögen.

Hierbei sei noch als wahrscheinlich hervorgehoben, dass für das Arsentrichlorid, $AsCl_3$, Antimontrichlorid, $SbCl_3$, und Wismuttrichlorid, $BiCl_3$, die Elektrolytnatur auch durch andere Tatsachen wahrscheinlich gemacht, bezw. sicher nachgewiesen worden ist. Für Arsentrichlorid habe ich[4]), auf Grund der Eigenleitfähigkeit des Körpers, die Bildung der Kationen $[AsCl_2]^{\cdot} \rightarrow [AsCl]^{\cdot\cdot} \rightarrow As^{\cdot\cdot\cdot}$ als wahrscheinlich hingestellt:

---

[1]) Beilstein, Organ. Chemie I, 221. 227 (1893).

[2]) Ansichten I, 62f. (1877).

[3]) Rosenheim und Stellmann, bezw. Loewenstamm, Ber. d. d. chem. Ges. 34, 3377 (1901); 35, 1115 (1902).

[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 214. 219. 223. 226 (1900).

in noch höherm Grade geschieht diese Ionenspaltung beim Antimontrichlorid[1]), $SbCl_3$, dessen spezifische Leitfähigkeit recht erheblich ist; am besten leitend und schon den Typus der geschmolzenen Salze sich anschliessend ist das Wismuttrichlorid[1])[2]), $BiCl_3$. Wir müssen also hier die Ionen

$$[SbCl_2]^{\cdot},\ [SbCl]^{\cdot\cdot} \text{ und } Sb^{\cdot\cdot\cdot},\ \text{bezw. } [BiCl_2]^{\cdot},\ [BiCl]^{\cdot\cdot} \text{ und } Bi^{\cdot\cdot\cdot}$$

annehmen.

Dass die Körper: Phosphortrichlorid, PCl_3, Arsentrichlorid, $AsCl_3$, Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, und Zinntetrachlorid, $SnCl_4$, sich auch chemisch und in nichtwässrigen Lösungen wie wahre **Salze** verhalten, ist neuerdings durch theoretisch wie praktisch gleich bedeutsame Versuche von Kahlenberg[3]) nachgewiesen worden. Dieser Forscher zeigte z. B., dass jene Chloride in vollkommen trocknem Benzol, trotzdem diese Lösungen Nichtleiter sind, mit der ebenfalls nichtleitenden Lösung des Kupferoleats in Benzol sofort die Fällung des Kupferchlorids und die Bildung der entsprechenden Oleate des Zinns $[Sn(C_{18}H_{33}O_2)_4]$, Siliciums, Arsens und Phosphors ergeben. Demnach lässt der Vorgang analog den Reaktionen der Salze in Wasser gedeutet, die Existenz der Ionen $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $Si^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$ und $P^{\cdot\cdot\cdot}$ berechtigt erscheinen.

Aus allem Dargelegten ergibt sich nun, dass wir berechtigt sind, in Analogie mit den andern Elektrolyten, für die abgehandelten Körper folgende Ionenspaltungen anzunehmen:

1. Phosphortribromid:
$$PBr_3 \rightarrow [PBr_2]^{\cdot} + Br' \rightarrow [PBr]^{\cdot\cdot} + Br_2'' \rightarrow P^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Br';$$
2. Phosphorpentabromid:
$$PBr_5 \rightarrow [PBr_4]^{\cdot} + Br' \rightarrow [PBr_3]^{\cdot\cdot} + 2\,Br' \ldots\ldots \rightarrow P^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 5\,Br';$$
3. Arsentribromid, bezw.:
$$AsX_3 \rightarrow [AsX_2]^{\cdot} + X' \rightarrow [AsX]^{\cdot\cdot} + X_2'' \rightarrow [As]^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,X';$$
4. Antimontrichlorid, bezw.:
$$SbX_3 \rightarrow [SbX_2]^{\cdot} + X' \rightarrow [SbX]^{\cdot\cdot} + 2\,X' \rightarrow [Sb]^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,X;$$
5. Antimonpentachlorid:
$$SbCl_5 \rightarrow [SbCl_4]^{\cdot} + Cl' \rightarrow [SbCl_3]^{\cdot\cdot} + 2\,Cl' \ldots\ldots \rightarrow [Sb]^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot} + 5\,Cl';$$
6. Zinntetrachloid, Zinntetrabromid, Zinntetrajodid:
$$SnX_4 \rightarrow [SnX_3]^{\cdot} + X' \rightarrow [SnX_2]^{\cdot\cdot} + 2\,X' \rightarrow [SnX]^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,X \rightarrow [Sn]^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 4\,X'.$$

Das vierwertige Kation $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$ wird von Ostwald[1]) als möglich in

---

[1]) Siehe Anmerkung [4]) auf voriger Seite.

[2]) Helfenstein, Zeitschr. f. anorg. Chem. **23**, 296 (1900). — Gockel, Diese Zeitschr. **34**, 551 (1900).

[3]) Journ. Phys. Chemie **6**, 9ff. (1902).

Betracht gezogen. Phosphor, Arsen und Antimon (sowie Wismut) bilden Glieder ein und derselben natürlichen Reihe unserer Elemente; wenn nun für Antimon und Wismut die Tendenz zur Ionenbildung, infolge von entsprechender Salzbildung, sehr augenscheinlich sich bekundet und die Ionen $Sb^{\cdots}$ und $Bi^{\cdots}$ (sowie $As^{\cdots}$) zugelassen werden[1], so liegt es wohl nahe, dieselbe Tendenz auch für die ersten Glieder, d. h. Phosphor und Arsen, prinzipiell zuzulassen und einen Unterschied nur dem Grade, nicht aber der Art, nach für die genannten vier homologen Elemente aufzustellen. Es wäre tatsächlich auffallend, wenn die chemisch so analogen Elemente in Bezug auf die elektrolytische Spaltung einen direkten Gegensatz untereinander repräsentieren, bezw. in zwei scharf geschiedene Gruppen zerfallen würden.

Es erübrigt, noch des Bromschwefels, S_2Br_2, zu gedenken, dessen elektrische Leitfähigkeit sich als sehr erheblich herausgestellt hat. Wenn wir von der Bildung eines Additionsproduktes, bezw. von einer chemischen Wechselwirkung zwischen diesem Körper und dem Lösungsmittel SO_2 abstrahieren, da für die Annahme solcher Additions- oder Reaktionsprodukte (bei -10^0) keinerlei Angaben und Anzeichen vorliegen, so müssen wir in dem Bromschwefel als solchen die Ursache für die gemessene Leitfähigkeit erblicken. Auf dem Boden der elektrolytischen Dissociationstheorie stehend, müssen wir alsdann für S_2Br_2 eine Spaltung in Ionen annehmen, etwa nach dem Schema:

$$S_2Br_2 \rightarrow S_2Br^{\cdot} + Br' \rightarrow S_2^{\cdot\cdot} + Br' + Br'.$$

Hiernach würden wir uns in die Notwendigkeit versetzt sehen, neben den bekannten zweiwertigen S-Anionen S'' noch ein polymeres zweiwertiges Kation $S_2^{\cdot\cdot}$ zuzulassen. Wir haben bereits oben (S. 429) diese Frage diskutiert und auf Grund anderer Tatsachen und Erwägungen im positiven Sinn entschieden. Anderseits liegt die Möglichkeit vor, das S-Atom nach wie vor als ein negatives, Ionen bildendes Element anzusehen, dagegen, in Anlehnung an das früher dargelegte (S. 415, 433), das Brom als positive Ionen entsendend anzunehmen:

$$S_2Br \rightarrow S_2'' + 2Br^{\cdot}.$$

IV. Gruppe.

Tertiäre Basen als Elektrolyte.

Der Messung wurden folgende Körper unterworfen:

I. Chinolin, C_9H_7N; Pyridin C_5H_5N; α-Pikolin, $C_5H_4(CH_3)N$; [Theïn, $C_5H(CH_3)_3N_4O_4(+H_2O)$]; ferner Acetonitril, CH_3CN;

[1] Analyt. Chemie 52 f. 166. 168. 170. (1901). Vergl. auch Abegg, Theorie der Valenz, 9 (1902).

II. Dimethylpyron, $(CH_3)_2C_5H_2O_2$; Phoron, $(CH_3)_2C:CHCOCH:C(CH_3)_2$; Triphenylkarbinol, $(C_6H_5)_3COH$; Trimethylkarbinol $(CH_3)_3COH$.

III. Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$; Triphenylmethylperoxyd, $[(C_6H_5)_3C]_2O_2$; und Triphenylmethylessigsäureester, $[(C_6H_5)_3C]_2 . CH_3COOC_2H_5$; Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Limonen, $C_{10}H_{16}$.

Als Lösungsmittel kamen in Betracht:

flüssiges Schwefeldioxyd, SO_2; Arsentrichlorid, $AsCl_3$; Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2; Phosphoroxychlorid, $POCl_3$; Acetonitril, CH_3CN; Hydrazinhydrat, $NH_2 . NH_2 . H_2O$.

a. In Schwefeldioxyd[1]):

Tabelle 36. Chinolin, C_9H_7N.

Molekulargewicht = 129·11.

	v	Λ
$t = 0^0$	10·0	0·64
	21·4	0·736
	108·7	1·431
	375·8	2·80

(Lösung gelb.)

Tabelle 37. Pyridin, C_5H_5N.

Molekulargewicht = 79·09.

$t = 0^0$	3·16	0·529
	9·66	0·874
	55·30	1·744
	100	2·086

(Lösung gelb.)

Tabelle 38. α-Pikolin, $C_5H_4(CH_3)N$.

Molekulargewicht = 93·11.

$t = 0^0$	6·8	1·50
	16·2	2·93
	48·7	4·86
	100	6·63

Tabelle 39. a. Theïn, $C_8H_{10}N_4O_4 + H_2O$.

Molekulargewicht = 212·28.

$t = 0^0$	10·3	0·037

b. Theïn, wasserfrei (bei 100° getrocknet).

	10·7	0·017

[1]) Vergl. Walden, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 376 (1900), und Walden und Centnerszwer, Bull. de l'Acad. de St. Pétersbourg, Juni 1901; Diese Zeitschr. **39**, 556 (1902); Zeitschr. f. anorg. Chemie **30**, 145 (1902).

Tabelle 40. Dimethylpyron[1]), $(CH_3)_2C_5H_2O_2$.

Molekulargewicht = 124.

$t = 0°$	1. Versuchsreihe: v	Λ	2. Versuchsreihe: v	Λ
	12·83	2·34	17·76	3·69
	29·25	4·33	28·24	5·52
	(nach 24 Stunden unverändert)		52·82	8·18
	62·13	6·77	148·0	14·50
	130·8	14·18	312·5	19·10
	267	19·40		

Lösung gelb.

Tabelle 41. Triphenylkarbinol[2]), $(C_6H_5)_3COH$.

Molekulargewicht = 260·16. — Verdampfungsmethode.

$t = 0°$						
	v = 319·3	260·0	217·4	167·6	123·7	85·6
	Λ = 6·98	6·23	5·88	5·35	4·69	4·04

Lösung hellgelb (der Anfangswert wurde schnell erreicht und die weitere Konzentration sofort vorgenommen).

Die Anfangswerte stellen sich nicht sogleich ein, sondern steigen von einem Minimum schnell an, und zwar geschieht die Einstellung um so schneller, je verdünnter die Lösungen sind — im obigen Fall wurde der Wert nach ca. 15—10 Min. konstant. Z. B.:

I. $t = 0°$ $v = 22·28$:

	sofort	nach 10′	nach 20′	nach 25′	nach 3h	nach 24h	nach 30h	nach 48h
Λ =	0·133	0·283	0·367	0·380	0·690	0·936	1·029	1·09

Während der ganzen Versuchsdauer war das Widerstandsgefäss verschlossen, die Veränderung kann daher nicht auf Oxydation, sondern muss auf Tautomerisation, bezw. Salzbildung zurückgeführt werden.

II. $t = 0°$ $v = 45·57$:

	sofort	nach 10′	nach 20′	nach 20h	nach 24h
Λ =	0·486	1·055	1·166	2·333	2·551

Um zu zeigen, dass die Dauer der Versuche von erheblichem Einfluss auf die Λ-Werte ist, indem dabei Veränderungen des Elektrolyten Platz greifen, setze ich die nachstehenden Daten hierher: während in der oben tabellierten Versuchsreihe schnell gemessen wurde, wobei der binnen 10 Minuten einen konstant bleibenden Wert liefernde Elektrolyt gleich weiter konzentriert und untersucht wurde, sollte in diesem Fall der Elektrolyt möglichst lange bei der ersten Konzentration beobachtet werden, seine fernere Untersuchung und Konzentration geschah erst nach 20 Stunden.

---

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4194 (1901).
[2]) Vergl. auch Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2022 (1902).

$t = 0°$ $v = 229.5$

	sofort	nach 5′	nach 15′	nach 20′	nach 60′	nach 2h	nach 2½h	nach 20h
Λ =	4·44	3·96	3·97	4·04	4·04	4·47	4·55	4·85

(t = ca. — 8°)

Diese Lösung mit dem Wert $\Lambda = 4.85$ wurde also nach 20h weiter konzentriert.

v =	207·6	167·3	110·2	71·93	42·3
Λ =	4·71	4·45	4·04	3·48	2·77

Tabelle 42. Trimethylkarbinol[1], $(CH_3)_3COH$.

	v	Λ
$t = 0°$	20·45	0·0066

Lösung farblos.

Tabelle 43. Triphenylmethyl von Gomberg[2], $(C_6H_5)_3C$.

Molekulargewicht = 243.

Zur Untersuchung gelangte ein vom Entdecker, Herrn Dr. Gomberg, liebenswürdigst überlassenes Präparat, für welches ich ihm besondern Dank schulde.

Die Substanz war gelb gefärbt und in flüssigem Schwefeldioxyd nicht gleichmässig löslich, indem ein kleiner pulverförmiger Anteil nachblieb (vermutlich Triphenylmethylperoxyd[2]), welcher erst bei andauerndem Schütteln in Lösung ging. Die Lösung war intensiv gelb gefärbt. Zur Vermeidung von Oxydation durch den in den platinierten Elektroden okkludierten Sauerstoff wurden die Messungen in Gefässen mit blanken Platinelektroden vorgenommen; trotzdem erwiesen sich die Ergebnisse, als von unbekannten Faktoren beeinflusst, nicht ganz gleichförmig. Alle Versuche wurden bei 0° und nach der Ausgussmethode angestellt, weil diese eine bessere Übereinstimmung ergab.

1. Versuchsreihe:

$t = 0°$	v =	90	187	477
	Λ =	6·95	12·74	17·72

2. Versuchsreihe:

$t = 0°$	v =	206	480	1064
	Λ =	5·59	13·36	25·18

3. Versuchsreihe: Schnell gearbeitet und das Schwefeldioxyd besonders sorgfältig getrocknet.

$t = 0°$	v =	263·2	514·1	1103	1980
	Λ =	10·35	18·76	24·96	29·95

Tabelle 44. Triphenylmethylperoxyd, $[(C_6H_5)_3C]_2O_2$.

Dasselbe ist in flüssigem Schwefeldioxyd sehr wenig löslich: anfangs hat die Flüssigkeit dieselbe Leitfähigkeit, wie das reine Schwefeldioxyd, — allmählich färbt sie sich aber schwach gelblich, und das Leitvermögen nimmt um einen ganz mini-

---

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2022 (1902).

[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3150 (1900); **34**, 2726 (1901); **35**, 1822. 2397 (1902). — Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2018 (1902).

malen Wert zu. Es tritt offenbar eine chemische Umsetzung zwischen den beiden Körpern ein.

Tabelle 45.

Triphenylmethylessigsäureester, $[(C_6H_5)_3C]_2.CH_3COOC_2H_5$.

Löst sich wenig und erst allmählich in SO_2 auf, wobei die Lösung sich orangegelb färbt, und die Leitfähigkeit langsam ansteigt, — es tritt wahrscheinlich eine Spaltung (sulfolytische) der Doppelverbindung ein, indem freies Triphenylmethyl sich bildet.

Tabelle 46. Limonen, $C_{10}H_{16}$.

Das frisch destillierte Produkt löst sich mit gelber Farbe, die Leitfähigkeit dieser Lösung ist jedoch um einen so geringen Betrag erhöht, dass der Körper in Schwefeldioxyd praktisch ein Nichtelektrolyt ist.

Tabelle 47. Anthracen, $C_{14}H_{10}$.

Ist in Schwefeldioxyd schwer löslich; die verdünnte Lösung ist intensiv gelb gefärbt und besitzt eine geringe, jedoch messbare Leitfähigkeit.

$t = 0°$	$v =$	29	68	161
	$\Lambda =$	0·105	0·110	0·107

Tabelle 48. Phoron, $(CH_3)_2C : CHCOCH : C(CH_3)_2$.

$t = 0°$	$v =$	40·2	87·4	205·3
	$\Lambda =$	0·255	0·456	0·80

Die Lösung ist farblos.

b. In Arsentrichlorid. $\varkappa = 1{\cdot}8.10^{-7}$.

Tabelle 49. Chinolin, C_9H_7N.

Molekulargewicht = 129·11.

	v	Λ
$t = 25°$	107	7·11
	182	8·69
	326	9·68
$t = 0°$	107	5·28
	182	6·39
	326	7·35

Tabelle 50. Acetonitril, CH_3CN.

Molekulargewicht = 41.

$t = 25°$	23	0·0094

Tabelle 51. Dimethylpyron, $(CH_3)_2C_5H_2O_2$.

	1. Versuchsreihe:		2. Versuchsreihe:		
	v	Λ	v	Λ	
$t = 25°$	86	6·32	89	7·46	(schnell gemessen)
	137	4·69	183	5·08	(schnell gemessen)
	310	6·12	300	5·52	(schnell gemessen)
$t = 0°$	86	2·37			

(Auffallend ist die mit zunehmender Verdünnung auftretende sprunghafte Änderung — Abnahme und nachherige Zunahme — des Leitvermögens.)

c. In Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, als Lösungsmittel. $\varkappa = 0{\cdot}77.10^{-7}$.

Tabelle 52. Chinolin, C_9H_7N.

	v	Λ
$t = 0^\circ$	60	1·08

Die klare Lösung abgekühlt auf -15°. Die Flüssigkeit trübt sich, die Ausscheidung (schneeweiss) nimmt schnell zu und lässt sich, selbst beim Erwärmen auf $+25^\circ$, nicht mehr auflösen.

d. In Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, als Lösungsmittel. $\varkappa = 1{\cdot}71.10^{-6}$.

Tabelle 53. Chinolin, C_9H_7N.

$t = 25^\circ$	v	Λ
1. Reihe:	56	2·22
	103	4·47
2. Versuch:	112	4·15

e. In Acetonitril, CH_3CN, als Lösungsmittel. $\varkappa = 5{\cdot}62.10^{-6}$.

Tabelle 54. Dimethylpyron[1]), $C_7H_8O_2$.

$t = 25^\circ$	20	0·020

f. In Hydrazinhydrat, $H_2N.NH_2 + H_2O$. $\varkappa = 3{\cdot}4.10^{-5}$.

Tabelle 55. Dimethylpyron[2]), $C_7H_8O_2$.

	v	Λ_1	Λ_2
$t = 0^\circ$	100	15·2	—
	200	20·4	—
	205	—	20·5
	420	—	23·9

(Bei einstündigem Stehen keine Änderung.)

Zusammenfassung der Ergebnisse dieser Gruppe.

A. Die tertiären Basen Chinolin, Pyridin, α-Pikolin erweisen sich in allen vier angewandten Solvenzien, und zwar in flüssigem Schwefeldioxyd, SO_2, Arsentrichlorid, $AsCl_3$, Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, und Phosphoroxychlorid, $POCl_3$, als relativ gute Elektrolyte. Da nach der bisherigen Formulierung die genannten Basen weder für sich, noch in Gegenwart der genannten Ionisierungsmittel das für basische Stoffe charakteristische OH'-Ion zu bilden im stande sind, so kann die nachgewiesene elektrische Leitfähigkeit nicht in gewohnter Weise auf diesen Faktor zurückgeführt werden. Alsdann verbleibt als weitere plausible Annahme die Wahrscheinlichkeit einer Salzbildung: das gebildete Salz, aus der tertiären (schwachen) Base und dem als Säure wirkenden Solvens entstanden, würde dann den Elektrolyten vorstellen. Diese

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4194 (1901).
[2]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1771 (1902).

Salze würden nun eine etwas ungewohnte Form besitzen und sich in bisher nicht bekannter Weise elektrolytisch spalten. Z. B. mit Chinolin könnte entstehen in Schwefeldioxyd:

$$\underset{III}{C_9H_7N} + \underset{IV}{SO_2} = \underset{V}{C_9H_7N}<\underset{VI}{S}\begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown O \end{smallmatrix},$$

oder allgemein: $R{\equiv}N{=}SO_2$;

dieses könnte sich schliesslich dissociieren nach dem Schema:

$$RN:SO_2 \rightarrow (RN)^{\cdot\cdot} + (SO_2)''.$$

Wie wir nun für die Metalle Kalium, Natrium, Zink u. a. die Molekeln der basischen Metalle K, Na, Zn u. a. haben, welchen die gleich zusammengesetzten Ionen $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ u. a. entsprechen, so hätten wir im vorliegenden Fall die Molekeln der zusammengesetzten Basen Chinolin, C_9H_7N, Pyridin, C_5H_5N, α-Pikolin, $C_5H_4(CH_3)N$, welche zugleich auch als Kationen $[C_9H_7N]^{\cdot\cdot}$, $[C_5H_5N]^{\cdot\cdot}$, $[C_5H_4(CH_3)N]^{\cdot\cdot}$ auftreten.

Wird diese Annahme gelten gelassen, dann haben wir ebenfalls auch neue Anionen zuzugeben, z. B. SO_2 als Molekel und $[SO_2]''$ als Anion.

Betrachten wir die Ursachen der elektrischen Leitfähigkeit, bezw. die Form der Salzbildung im Arsentrichlorid, $AsCl_3$, als Solvens, so liegt hier die Annahme einer ähnlichen Verkettung und Valenzvermehrung nahe:

a) $$\underset{III}{AsCl_3} + \underset{III}{R{\equiv}N} = R\vdots\underset{V}{N}<As\begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ -Cl \\ \diagdown Cl \end{smallmatrix},$$

bezw. b) $$RN.AsCl_3 \rightarrow [RN]^{\cdot\cdot} + [AsCl_3]'',$$

wonach das Arsentrichlorid, $AsCl_3$, auch ein gleich zusammengesetztes Anion $[AsCl_3]''$ zu bildem im stande sein müsste.

Doch noch eine andere Interpretation erscheint naheliegend; nehmen wir die konstante Dreiwertigkeit des As-Atoms an, so lässt sich der Vorgang folgendermassen schreiben:

aa) $$\underset{III}{RN} + \underset{III}{AsCl_3} = \underset{V}{RN}\begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown \underset{III}{AsCl_2} \end{smallmatrix}, \text{ bezw.}$$

bb) $$\underset{V}{RN}\begin{smallmatrix} \diagup Cl \\ \diagdown AsCl_2 \end{smallmatrix} \rightarrow \left[\underset{V}{RN}\diagdown AsCl_2\right]^{\cdot} + Cl' \rightarrow \left[\underset{V}{RN}\right]^{\cdot\cdot} + Cl + \left[AsCl_2\right]',$$

wobei das Anion $[AsCl_2]'$ auftreten würde.

Übertragen wir diese Betrachtungen auch auf die zwei nachgegebliebenen Solvenzien SO_2Cl_2 und $POCl_3$, so tritt uns sofort eine neue Forderung entgegen: die als gesättigt angesehenen Verbindungen $\underset{VI}{SO_2Cl_2}$

und $\underset{\text{V}}{POCl_3}$ müssen entweder **neue** Valenzen erhalten, um mit den tertiären Basen sich zu verbinden, oder es muss eine **Wanderung** der Halogenatome vom $\underset{\text{VI}}{S}$-, bezw. $\underset{\text{V}}{P}$-Atom zum $\underset{\text{III}}{N}$-Atom vorausgesetzt werden, und zwar:

1) $R\vdots\underset{\text{III}}{N}+\underset{\text{VI}}{SO_2Cl_2}=R\vdots\underset{\text{V}}{N}:\underset{\text{VIII}}{SO_2Cl_2}$ (achtwertiges S-Atom);

1a) $R\vdots N:SO_2Cl_2 \rightarrow \left[R\vdots\underset{\text{V}}{N}\right]^{\cdot\cdot}+\left[\underset{\text{VIII}}{SO_2Cl_2}\right]''$;

2) $R\vdots\underset{\text{III}}{N}+\underset{\text{V}}{POCl_3}=R\underset{\text{V}}{N}:\underset{\text{VII}}{POCl_3}$ (siebenwertiges P-Atom);

2a) $R\underset{\text{V}}{N}:\underset{\text{VII}}{POCl_3} \rightarrow \left[R\underset{\text{V}}{N}\right]^{\cdot\cdot}+\left[\underset{\text{VII}}{POCl_3}\right]''$.

Hiernach hätten wir die Anionen $[SO_2Cl_2]''$ und $[POCl_3]''$ in Betracht zu ziehen, wobei die Valenz des Schwefelatoms von 6 auf 8, die des P-Atoms von 5 auf 7 angestiegen wäre.

Nehmen wir die andere Möglichkeit an, d. h. die **Wanderung** der Chloratome, so hätten wir folgenden Vorgang:

3) $$\underset{\text{VII}}{RN}+\underset{\text{VI}}{SO_2Cl_2}=R\vdots\underset{\text{V}}{N}\begin{cases}Cl\\ \underset{\text{VI}}{S}(=O)(=O)Cl\end{cases};$$

bei der elektrolytischen Dissociation würde dann ein Zerfall in folgende Ionen eintreten:

3a) $$R\vdots\underset{\text{V}}{N}\begin{cases}Cl\\ \underset{\text{VI}}{SO_2Cl}\end{cases} \rightarrow \left[RN\diagdown\underset{\text{VI}}{SO_2Cl}\right]^{\cdot}+Cl' \rightarrow \left[R\underset{\text{V}}{N}\right]^{\cdot\cdot}+Cl'+\left[\underset{\text{VI}}{SO_2Cl}\right]'.$$

Wir hätten alsdann keine Valenzvermehrung des S-Atoms vor uns, sondern hätten mit dem Anion $\left(\underset{\text{VI}}{SO_2Cl}\right)'$ zu operieren.

Ferner:

4) $$R\vdots\underset{\text{III}}{N}+\underset{\text{V}}{POCl_3}=R\vdots\underset{\text{V}}{N}\begin{cases}Cl\\ \underset{\text{V}}{P}(=O)(Cl)(Cl)\end{cases},$$

und:

4a) $$R\vdots N\begin{cases}Cl\\ \underset{\text{V}}{P}(=O)(Cl)(Cl)\end{cases} \rightarrow \left[R\underset{\text{V}}{N}\diagdown\underset{\text{V}}{P}(=O)(Cl)(Cl)\right]^{\cdot}+Cl' \rightarrow \left[R\vdots\underset{\text{V}}{N}\right]^{\cdot\cdot}+Cl'+\left[\underset{\text{V}}{POCl_2}\right]',$$

also hätten wir das neue Anion $[POCl_2]'$.

Es liessen sich noch weitere Möglichkeiten konstruieren; so z. B. könnte die Fähigkeit des O-Atoms, neue Valenzen zu entbinden, d. h. aus einem zweiwertigen in ein vierwertiges Element überzugehen, in

Betracht gezogen werden; da das O-Atom einen amphoteren Charakter hat (siehe beim Dimethylpyron), so hat die Vereinigung des Sauerstoffs mit den Basen nichts Unnatürliches.

Selbstverständlich lässt sich eine Entscheidung auf diesem Wege nicht treffen; es handelt sich hierbei nur um die Möglichkeiten und um eine etwaige Eingrenzung derselben, entsprechend dem Grade der Wahrscheinlichkeit, — am wahrscheinlichsten, weil am wenigsten gezwungen, erscheint mir die Deutung, wie sie durch die Gleichungen 3, 3a, 4 und 4a gegeben worden ist.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass vom chemischen Gesichtspunkte aus keine Schwierigkeiten für die Entstehung und das Bestehen der oben skizzierten Salze gemacht werden kann: wir kennen ja längst salzartige (feste) Verbindungen des Chinolins, Pyridins etc. mit Säuren, mit Salzen ($ZnCl_2$, $SnCl_2$, $MnCl_2$ u. a.), mit Halogenverbindungen, wie $SiFl_4$, $SbCl_3$, $SbBr_3$, $BiCl_3$, $TlCl_3$, $TiCl_4$ u. s. f.[1]); anderseits ist ja SO_2 ebenfalls eine ungesättigte Verbindung und nicht minder zur Bildung von Additionsprodukten und komplexen Typen befähigt[2]).

Was das Acetonitril, CH_3CN, betrifft, so erweist es sich, der Erwartung entgegen, als ein wenig reaktionsfähiger Körper, indem es so wenig ausgeprägte basische Eigenschaften besitzt, dass es kaum eine salzartige Verbindung, d. h. einen Elektrolyten, zu liefern vermag; seinem chemischen (basischen) Charakter[3]) nach war die Bildung einer Doppelverbindung, analog den tertiären N- und O-Verbindungen, sehr wohl zu erwarten.

B. Dimethylpyron, $(CH_3)_2C_5H_2O_2$, und Phoron, $(CH_3)_2C:CH.COCH:C(CH_3)_2$.

Das Dimethylpyron ist ein Körper von der Formel:

```
        CO
       /  \
     HC    CH
     ||    ||
CH3.C      C.CH3
       \  /
        O
```

Ungeachtet dessen erweist es sich als ein starker Elektrolyt. Da der Körper seinen chemischen Eigenschaften nach sich wie eine Base verhält[4]), da die Stärke dieser Base nach physiko-chemischen Methoden festgelegt worden ist[5]), wobei,

[1]) Vergl. Beilstein, Organische Chemie IV, 105. 248ff,; ferner auch Hayes, Journ. Amer. Chem. Soc. **24**, 360 (1902). — Rosenheim und Schütte, Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 243 (1901). — Vanino und Hauser, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 416 (1901). — Renz, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1110 (1902).

[2]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **42**, 432 (1903).

[3]) A. v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 3616 (1901).

[4]) A. v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 2679. 3612 (1901); **35**, 1201, 3013 (1902).

[5]) J. Walker, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4115 (1901). — P. Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34**, 4185 (1901). — O. Sackur, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1242 (1902).

behufs Veranschaulichung der Salzbildung mit Hilfe der Valenzlehre, die Valenzen des Sauerstoffs von zwei auf vier ansteigen müssen, so liegt hier ebenfalls ein Fall, wie bei den eben behandelten tertiären Basen vor. Es kann also angenommen werden, dass hier ein analoger Vorgang Platz hat, und zwar:

$$R : \underset{\text{II}}{O} + \underset{\text{IV}}{SO_2} = R : \underset{\text{IV}}{O} : \underset{\text{VI}}{SO_2},$$

bezw.:

$$R : \underset{\text{IV}}{O} : \underset{\text{VI}}{SO_2} \rightarrow \left[R : \underset{\text{IV}}{O}\right]^{\cdot\cdot} + \left[SO_2\right]'',$$

d. h. wir gelangen zur Existenz eines neuen eigenartigen Kations, des Dimethylpyrons $\underset{(++)}{C_7H_8O_2}$ als Ion[1]).

Dass tatsächlich das Dimethylpyron zusammen mit dem Wasserstoff als Kation auftreten kann, hat A. Coehn[2]) durch Überführungsversuche dargetan. Anderseits lag es jedoch nahe — im Hinblick auf die säurebildenden Eigenschaften des Sauerstoffs —, das Dimethylpyron als einen amphoteren Elektrolyten, bezw. den vierwertigen Sauerstoff als ein amphoteres Element anzusprechen: auch hierfür liessen sich von mir Beweise erbringen, indem das Dimethylpyron in Gegenwart von starken Basen sich wie eine schwache Säure verhielt[3]), sowie dadurch, dass das Dimethylpyron in ausgesprochen basischen Solvenzien[4]), z. B. im Hydrazinhydrat (vergl. Tabelle 55), sich als ein guter Stromleiter ergab. Hiernach muss das Dimethylpyron auch Anionen geben können. Insgesamt hätten wir daher beim Dimethylpyron, $C_7H_8O_2$, die Möglichkeit der Ionen:

$$\underset{\text{Kation}}{[C_7H_8O_2]^{\cdot\cdot}}, \quad \underset{\text{Kation}}{[C_7H_8O_2.H]^{\cdot}} \quad \text{und} \quad \underset{\text{Anion}}{[C_7H_8O_2.OH]'}.$$

Hinsichtlich des Phorons ist zu bemerken, dass dasselbe, obzwar ein augenscheinlicher Elektrolyt und mit basischen Eigenschaften begabt, im Vergleich mit Dimethylpyron als eine sehr viel schwächere Base anzusprechen ist. Auch äusserlich macht sich dieser Unterschied bemerkbar, indem die Lösung des Phorons in Schwefeldioxyd farblos ist.

C. Triphenylkarbinol, $(C_6H_5)_3COH$, und Trimethylkarbinol, $(CH_3)_3.COH$.

Das Triphenylkarbinol erweist sich in flüssigem Schwefeldioxyd als

---

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 4194 (1901).

[2]) Ber. d. chem. Ges. **35,** 2673 (1902).

[3]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **34,** 4196 ff. (1901).

[4]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 1770 (1902); vergl. auch A. v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35,** 1202 (1902).

ein deutlicher Elektrolyt, und die Lösung ist gelb gefärbt. Es entsteht nun die Frage nach der Natur des Elektrolyten. Man kann geneigt sein, 1. eine Anlagerung des Lösungsmittels an den gelösten Stoff anzunehmen, indem etwa die Reaktion stattfindet:

$$(C_6H_5)_3COH + \underset{IV}{SO_2} = (C_6H_5)_3C - \underset{VI}{S}\begin{matrix} OH \\ O \\ O \end{matrix},$$

alsdann kann die letztere sich dissociieren:

$$(C_6H_5)_3C.S\begin{matrix} OH \\ O_2 \end{matrix} \rightarrow \left[(C_6H_5)_3C.S\begin{matrix} O \\ O_2 \end{matrix}\right]' + H^{\cdot};$$

dass das Triphenylkarbinol tatsächlich in der Lösung eine Umwandlung erfährt, ist aus dem Umstande zu ersehen, dass bei konzentriertern Lösungen in geringer Menge gelbe Flitter sich ausscheiden[1]), die einen andern Schmelzpunkt haben, bezw. bei 152° unter Schwärzung sich zersetzen, während das angewandte Triphenylkarbinol bei 158—159° glatt und ohne Zersetzung schmolz; — 2. anderseits kann man aber auch eine direkte elektrolytische Dissociation in Betracht ziehen, namentlich wenn wir die Tatsache beachten, dass die Halogenverbindungen des Triphenylkarbinols durchweg vorzügliche Elektrolyte sind und sich genau wie wahre binäre Salze [z. B. $N(C_2H_5)_4J$, $S(CH_3)_3J$ u. s. w.] verhalten. Alsdann könnten wir das Triphenylkarbinol als eine wahre Base[2]) ansehen und die Ionenbildung analog der Dissociation der Basen MOH, d. h. nach dem Schema annehmen:

$$(C_6H_5)_3COH \rightarrow [(C_6H_5)_3C]^{\cdot} + [OH]'.$$

Da nun aber das Schwefeldioxyd mit Basen sich zu Salzen verbindet, so ist es wahrscheinlicher, auch hier einen ähnlichen Vorgang zuzulassen, d. h.:

$$SO_2 + (C_6H_5)_3COH = (C_6H_5)_3COH.SO_2 = \begin{matrix}(C_6H_5)_3C \\ HO\end{matrix}\!>\!S\!<\!\begin{matrix}O \\ O\end{matrix},$$

welche Verbindung alsdann unter Bildung des Ions $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ sich dissociieren könnte.

Die Lösung des Trimethylkarbinols, $(CH_3)_3COH$, ist ebenfalls ein Stromleiter, jedoch sind die Leitfähigkeitswerte etwa 200 mal geringer, als beim Triphenylkarbinol. Auffallend ist dieser Umstand, da der Phenylrest gewöhnlich als ein negativer, säurebildender, das Methylradikal

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2022 (1902).

[2]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2022 (1902); vgl. dazu auch A. v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1194 (1902); und **35**, 3013 ff. (1902). — Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2401. 2406 (1902).

aber als ein positiver, basenbildender Rest angesehen wird, — demnach müsste das Triphenylkarbinol eine viel schwächere Base sein, als das Trimethylkarbinol; das umgekehrte Verhältnis entspricht aber den Messungsergebnissen: den Phenylresten kommt viel eher ein basenbildender Charakter zu, als den Methylresten.

Auch für das Trimethylkarbinol müssen wir eine wenn auch geringe Tendenz zur Bildung des Ions $[(CH_3)_3C]^{\cdot}$ zuerkennen:

$$(CH_3)_3COH \rightarrow [(CH_3)_3C]^{\cdot} + [OH]',$$

bezw.: $$SO_2 + OH' = SO_2.(OH)'.$$

Schliesslich sei noch daran erinnert, dass nach den in der Einleitung citierten Autoren (Euler, Lobry de Bruyn und Steger) und auf Grund von ganz anders gearteten Tatsachen und Erwägungen die elektrolytische Dissociation der Alkohole, bezw. die Bildung der positiven Alkylionen $[CH_3]^{\cdot}$, $[C_2H_5]^{\cdot}$ u. a. abgeleitet worden war. Aus unsern Messungen haben wir an den obigen zwei Beispielen erkannt, dass der Annahme dieser Ionen überhaupt keine Bedenken im Wege stehen, dass die Bildung dieser Alkylkationen, $[(C_6H_5)_3C]^{\cdot}$, $[(CH_3)_3]^{\cdot}$, vielmehr eine natürliche Folge des elektrolytischen Verhaltens der fraglichen Alkohole ist.

Vergleichen wir nun die Objekte der abgehandelten drei Gruppen A, B und C, so erkennen wir, dass — soweit es die Lösungen in flüssigem SO_2 betrifft:

1. die Stoffe ihrer Leitfähigkeit nach sich in die folgende Reihe ordnen lassen: Trimethylkarbinol $<$ Phoron $<$ tertiäre Basen $<$ Triphenylkarbinol $<$ Dimethylpyron;

2. wir die genannten Körper als Basen des Stickstoffs, Kohlenstoffs (Trimethyl- und Triphenylkarbinol) und Sauerstoffs (Phoron und Dimethylpyron) ansprechen können, und

3. die ringförmige Bindung (Triphenylkarbinol und Dimethylpyron), bezw. der Phenylrest, die basischen Eigenschaften steigern kann.

D. Kohlenwasserstoffe: Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$, Anthracen, $C_{14}H_{10}$, Limonen, $C_{10}H_{16}$.

Ganz eigenartig ist das Verhalten des Triphenylmethyls, $(C_6H_5)_3C$; dasselbe ist ein Stromleiter von bemerkenswerter Güte und verhält sich einesteils analog dem Dimethylpyron, andernteils wie ein binäres Salz vom Typus eines organischen Ammoniumchlorids, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich werden dürfte.

Tabelle 56.

Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$:

v =	263	514	1103	1980
Λ =	10·35	18·76	24·96	29·95

Monoäthylammoniumchlorid[1]), $N(C_2H_5)H_3Cl$:

v =	256	512	1024	2048
Λ =	11·0	11·2	12·2	13·05

Monobenzylammoniumchlorid, $N(C_7H_7)H_3Cl$:

v =	256	512	1024	2048
Λ =	18·7	25·1	33·9	43·2

Da in diesem Fall die Annahme einer direkten elektrolytischen Spaltung nahezu unmöglich erscheint, so liegt hier derselbe Fall vor, wie bei den tertiären Stickstoffbasen, z. B. dem Chinolin: Mit andern Worten, die Ionenbildung (und elektrische Leitfähigkeit) erscheint nur möglich, wenn wir eine vorherige Salzbildung zulassen; alsdann muss das Triphenylmethyl sich wie eine tertiäre Base verhalten. Wir hätten hier demnach den folgenden Vorgang:

1) $$(C_6H_5)_3\overset{}{\underset{III}{C}} + SO_2 = (C_6H_5)_3\underset{IV}{C}:\underset{VI}{S}\begin{matrix}\diagup O\\ \diagdown O\end{matrix},$$

2) $$(C_6H_5)_3C.SO_2 \rightarrow [(C_6H_5)_3C]^{\cdot\cdot} + [SO_2]''.$$

Hierbei muss nun auffallen, dass erstens für den Kohlenstoff eine ungewohnte Wertigkeit (Fünfwertigkeit)[2]) angenommen wird, zweitens, dass dasselbe Radikal $(C_6H_5)_3C$, das vorhin als ein einwertiges Kation auftrat, nunmehr als ein zweiwertiges Kation angesehen werden muss. Dass die Fünfwertigkeit des Kohlenstoffs bereits wiederholt diskutiert und angenommen worden ist (Kolbe), habe ich an einem andern Ort[3]) ausgeführt, dass ein und dasselbe Radikal, bezw. Element bald als ein einwertiges, bald als ein zweiwertiges, bezw. mehrwertiges Ion erscheinen kann, wissen wir an den Fällen des Kupfers ($Cu^{\cdot}$ und $Cu^{\cdot\cdot}$), des Quecksilbers ($Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$), des Radikals $Fe(CN)_6$ (als $[Fe(CN)_6]'''$ und $[Fe(CN)_6]''''$ u. s. w.), — derartige Isomerien (elektrische) und Umwandlungen der Ionen sind ja zahlreich und allbekannt[4]). Seinem elektrischen Verhalten nach wäre das Triphenylmethyl dem Kupfer oder Quecksilber beizugesellen: wie z. B. eine Quecksilbermolekel und zwei

---

[1]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 528 (1902).

[2]) Die Existenz der Polyhalogenverbindungen $(C_6H_5)_3CX.X_4$ (Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1831. 1902) kann hierfür sprechen.

[3]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2019 (1902).

[4]) Ostwald, Grundriss der allgem. Chemie 398 (1899).

Arten von Quecksilberionen gleich zusammengesetzt sind, d. h. Hg, $Hg^{\cdot}$ und $Hg^{\cdot\cdot}$, — so existiert auch das Triphenylmethyl, gleichsam ein „zusammengesetztes“ Metall[1]), in freiem Zustande und in Form von Ionen, d. h. $(C_6H_5)_3C \rightarrow [C_6H_5)_3]^{\cdot} \rightarrow [(C_6H_5)_3C]^{\cdot\cdot}$.
freie Molekel   Kationen

Will man die Annahme einer Valenzvermehrung des dreiwertigen Kohlenstoffs in einen fünfwertigen nicht gelten lassen, so kann man — analog der Anlagerung von Halogenen an das Triphenylmethyl — mit dem gleichen Recht auf Wahrscheinlichkeit die Entstehung eines Salzes nach der Gleichung:

$$SO_2 + 2(C_6H_5)_3C = \begin{matrix} O \\ O \end{matrix} > \underset{\mathrm{VI}}{S} < \begin{matrix} C(C_6H_5)_3 \\ \underset{\mathrm{IV}}{C}(C_6H_5)_3 \end{matrix}$$

in Betracht ziehen. Alsdann lässt sich weiter folgern, dass die elektrolytische Dissociation zur Bildung des einwertigen Kations $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$ führt:

$$O_2S > (C_6H_5)_3C \rightleftarrows [SO_2]'' + 2[(C_6H_5)_3C]^{\cdot}.$$

Es sei besonders betont, dass der Entdecker des Triphenylmethyls, Gomberg, diesem hochbedeutsamen Körper in Hinsicht auf sein chemisches Verhalten die Eigenschaften einer Base beigelegt, bezw. ihn „mit einem Element basischer Natur“ verglichen hat[2]): wie ein Alkalimetall oxydiert er sich an der Luft unter Bildung eines Superoxyds, vereinigt sich mit Jod unter Bildung eines reaktionsfähigen Jodids u. s. f.

Was nun schliesslich die Derivate des Triphenylmethyls, das Triphenylmethylperoxyd und den Triphenylmethylessigsäureäthylester anlangt, so scheinen dieselben nicht zur Ionenbildung direkt befähigt zu sein, bezw. sie werden nur insofern Elektrolyte, als sie eine Spaltung in das Triphenylmethyl ermöglichen.

Während Limonen praktisch zu den Nichtleitern zu rechnen wäre, weist das Anthracen (vielleicht auch infolge von Beimengungen) eine geringe messbare Leitfähigkeit auf.

Da es nahe lag zu vermuten, dass dem Triphenylmethyl, $(C_6H_5)_3C$, neben den basischen Eigenschaften auch noch saure zukämen, demnach der Körper einen amphoteren Charakter aufweisen könnte, versuchte ich sowohl diese Verbindung, als auch Triphenylkarbinol in flüssigem Ammoniak zu lösen und auf das Leitvermögen zu messen: leider ergab sich hierbei eine zu geringe Löslichkeit des erstern Körpers und — in beiden Fällen — keine augenscheinliche Leitfähigkeit, wonach die saure Natur beider Stoffe dem Ammoniak gegenüber praktisch gleich Null zu setzen ist.

[1]) Vergl. A. v. Baeyer und Villiger, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 1196 (1902).
[2]) Ber. d. d. chem. Ges. **33**, 3153 (1900); **34**, 2726 (1901); **35**, 1822. 2397 (1902).



V. Gruppe.

Halogenverbindungen der Kohlenwasserstoffe[1]).

Der Prüfung auf das elektrische Leitvermögen in Schwefeldioxydlösungen wurden unterworfen (bei $t = 0^0$):

Triphenylmethylchlorid, $(C_6H_5)_3CCl$, Schmelzpunkt = 105—109°;
Triphenylmethylchlorid-Zinntetrachlorid, $(C_6H_5)_3CCl + SnCl_4$;
Triphenylmethylbromid, $(C_6H_5)_3CBr$, Schmelzpunkt = 152°;
Triphenylmethyljodid, $(C_6H_5)_3CJ$, Originalpräparat Gombergs;
Trimethylmethyljodid, $(CH_3)_3CJ$, Siedepunkt = 99—100°;
Dipentendibromhydrat, $C_{10}H_{16}.2HBr$;
Dipentendijodhydrat, $C_{10}H_{16}.2HJ$, Schmelzpunkt = 77—78°.

Ferner wurden geprüft:

Methyljodid, CH_3J; Jodessigsäureäthylester, $CH_2J.COOC_2H_5$; Allyljodid, $CH_2:CH.CH_2J$; Benzylbromid, $C_6H_5CH_2Br$; Phenylbromessigsäureisobutylester, $C_6H_5CHBr.COOC_4H_9$; ω-Bromstyrol, $C_6H_5CH:CHBr$; Jodbenzol, C_6H_5J; α-Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$. —

Tabelle 57. Triphenylmethylchlorid, $(C_6H_5)_3CCl$.

Molekulargewicht = 278·6.

1. Ausgussmethode:

v =	19·53	36·2	105·4	252·0
Λ =	7·95	9·46	14·97	20·9

2. Verdampfungsmethode:

v =	248·0	199·1	172·0	135·9	94·3	51·3	34·3
Λ	22·97	22·31	18·87	16·87	14·05	10·43	8·54

Die Lösungen waren gelb gefärbt.

Zum Vergleich seien die Λ-Werte für ein wahres Salz nebenher gesetzt:

Monomethylammoniumchlorid[2]), $N(CH_3)H_3Cl$.

v =	16	32	64	128	256
Λ =	8·66	10·15	12·94	16·99	22·66

Wir erkennen unschwer, dass beide Körper ein nahezu gleiches Leitvermögen aufweisen, d. h. dass das Triphenylmethylchlorid sich genau so verhält, wie ein wahres Halogensalz einer primären Ammoniakbase.

Tabelle 58. „Doppelverbindung" $(C_6H_5)_3CCl + SnCl_4$.

Molekulargewicht = 538·9.

Ausgussmethode:

1. Reihe:	v =	163·6	242·8	581·0
	Λ =	67·36	64·44	71·35

---

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2023 ff. (1902). — Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2405 (1902).

[2] Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. **39**, 528 (1902).

2. Reihe:	v =	82·68	180·4	536·0	1615	
	Λ =	62·11	59·58	64·85	61·87	
Verdampfungsmethode:						
	v =	517·9	404·0	300·0	219·0	1130·0
	Λ =	87·16	83·05	97·75	72·36	60·82

(Alle Lösungen waren intensiv gelb gefärbt.)

Auffallend ist der eigentümliche Verlauf der Λ-Werte bei den zu- oder abnehmenden Verdünnungen; trotzdem die Arbeitsbedingungen nach beiden Methoden verschiedene sind, wiederholt sich der periodische Verlauf, — mit zunehmender Verdünnung beobachten wir ein Abnehmen → Zunehmen → Abnehmen der Λ-Werte; mit abnehmender Verdünnung (Verdampfungsmethode) erkennen wir ebenfalls ein Abnehmen → Zunehmen → Abnehmen der Daten für die Leitfähigkeit. Der Einwand, dass geringe Mengen von Feuchtigkeit, welche eine Spaltung des Salzes bewirken könnten, die Ursache für diese Periodizität wären, ist hinfällig, da besondere Sorgfalt auf den Ausschluss der Luftfeuchtigkeit verwandt, diese bei der Verdampfungsmethode ohnedies praktisch ganz undenkbar war.

Beim Vergleich der Λ-Werte für die „Doppelverbindung" mit denen für das freie Triphenylmethylchlorid und $SnCl_4$ ergibt sich, dass wir es hier mit keiner Doppelverbindung, die leicht in ihre Komponenten zerfällt, sondern mit einem wahren komplexen Salz zu tun haben (vergl. Tabelle 57 und Tabelle 32), d. h. mit $(C_6H_5)_3C.SnCl_5$.

Die Leitfähigkeit dieses komplexen Salzes kommt der des Kaliumjodids[1]) KJ sehr nahe:

Tabelle 59. Kaliumjodid, KJ.

Molekulargewicht = 166·0.

v =	64	128	256	512
Λ =	51·6	61·7	75·3	92·7

Es sei daran erinnert, dass wir ähnliche komplexe Salztypen auch unter anorganischen Salzen kennen, z. B.:

$HPtCl_5$[2]); $MeZrF_5$; $MeTeF_5$: $MeThF_5$[3]).

Tabelle 60. Triphenylmethylbromid, $(C_6H_5)_3CBr$.

Molekulargewicht = 323·1.

(Sämtliche Lösungen waren intensiv gelb gefärbt.)

---

[1]) Walden und Centnerszwer, Diese Zeitschr. 39, 527 (1902). ($\Lambda = \mu . 1·069$).
[2]) Vergl. Werner, Zeitschr. f. anorg. Chemie 19, 172 (1899).
[3]) Wells, Americ. Chem. Journ. 26, 399 ff. (1901).

Verdampfungsmethode[1]):

v =	295·0	229·1	196·5	152·7	95·61
Λ =	134·0	129·5	126·6	122·3	115·0

Ausgussmethode[1]) (dasselbe Präparat, wie oben):

v =	185·0	380·3	934·9	2001·0
Λ =	126·2	138·4	151·6	161·2

Ausgussmethode (ein anderes Präparat):

v =	229·8	426·6	1000·1	2052·0
Λ =	123·6	133·4	146·5	155·8*)

*) Hierzu wurde ein Äquivalent Jod gegeben, um zu prüfen, ob ein Polyjodid entsteht, und eine merkbare Änderung des Leitvermögens auftritt: Λ verblieb unverändert = 155·8. — Wird bei grössern Konzentrationen Arsentribromid, $AsBr_3$, Antimontribromid, $SbBr_3$, bezw. Zinntetrabromid, $SnBr_4$, zu $(C_6H_5)_3CBr$ gegeben, so tritt eine Abnahme von Λ ein, d. h. die Bildung von komplexen Salzen findet statt.

Um eine anschaulichere Vorstellung von dem enormen Werte der Leitfähigkeit dieses organischen Bromids zu geben, setze ich die Werte für drei wahre Salze[2]) nebenher:

Tabelle 61.

Tetramethylammoniumbromid, $N(CH_3)_4Br$.

v =	128	256	512	1024	2048
Λ =	113·2	123·0	143·1	158·9	174·4

Tetramethylammoniumchlorid, $N(CH_3)_4Cl$.

v =	128	256	512	1024	2048
Λ =	110·6	128·3	145·1	161·6	178·6

Trimethylsulfoniumjodid, $S(CH_3)_3J$.

v =	128	256	512	1024
Λ =	107·5	123·1	141·3	156·2

Es ergibt sich, dass das Verhalten des Triphenylmethylbromids, bezw. die Grösse der Λ-Werte genau sich anschliessen denjenigen für wahre binäre Salze, welche zu den besten Elektrolyten in flüssigem Schwefeldioxyd gehören.

Tabelle 62. Triphenylmethyljodid, $(C_6H_5)_3CJ$.

Molekulargewicht = 370.

Ausgussmethode:

v =	44·1	104·3	270·5	675·6	1630·0
Λ =	91·5	93·9	80·3	63·0	72·6

(Die Lösung war anfänglich kirschfarben, bei den letzten Verdünnungen war sie jedoch gelb gefärbt.)

---

[1]) Walden, Ber. d. d. chem. Ges. 35, 2025 (1902); irrtümlich sind dort die μ-Werte statt der Λ-Werte angegeben.

[2]) Walden und Centnerszwer, loc. cit.

Auffallend erscheint hier der periodische Verlauf der Λ-Werte mit zunehmender Verdünnung (vergl. die Messungen an der Verbindung Tabelle 59). Da das Jodid eine sehr wenig stabile Verbindung ist, so dürften hier, möglicherweise, chemische Veränderungen mitspielen. An den Anfangswerten für Λ erkennen wir jedoch, dass wir auch hier mit einem vorzüglichen Elektrolyten zu tun haben.

Unabhängig von mir hat gleichzeitig auch Gomberg[1]) die Frage nach der Elektrolytnatur geprüft und kurze orientierende Daten darüber mitgeteilt, und zwar für SO_2 als Lösungsmittel:

$\mu_{31\cdot5}$ für $(C_6H_5)_3Cl$	bei -18°	$=$	13·2
μ_{40} „ „	„ -16°	$=$	18·0
μ_{33} „ $(C_6H_4)_3Br$	„ -10°	$=$	108·0

Diese wenigen Angaben sind indessen genügend, um die gestellte Frage zu bejahen.

Aus den in den Tabellen 57, 59, 60, 62 mitgeteilten Daten über das Leitvermögen der Halogenverbindungen des Triphenylmethans ergibt sich als ganz eindeutiges Resultat, dass diese Verbindungen, bezw. der Typus $(C_6H_5)_3CX(X = Cl, Br, J)$ sich genau so verhalten, wie der Salztypus MeX ($Me =$ Alkalimetalle, Ammoniumbasen u. a.). Wenn nach dem Verhalten des Triphenylkarbinols als eines schwachen Elektrolyten noch gewisse Zweifel hinsichtlich der Existenz des Kations, $(C_6H_5)_3C$ zulässig waren, so ist nunmehr die Möglichkeit dieses Ions in eine Notwendigkeit umgewandelt. Die elektrolytische Spaltung ergibt sich in Analogie mit dem Typus MeX:

$$MeX \rightarrow Me^{\cdot} + X'.$$

z. B. $N(CH_3)_4Br \rightarrow [N(CH_3)_4]^{\cdot} + Br'$, bezw. $S(CH_3)_3J \rightarrow [S(CH_3)_3]^{\cdot} + J'$;

alsdann auch: $(C_6H_5)_3CX \rightarrow \underset{\text{Kation}}{[(C_6H_5)_3]^{\cdot}} + X'$.

Wie nun z. B. $N(CH_3)_4Br$, bezw. $S(CH_3)_3J$, als Salze (Bromide und Jodide) der Basen Tetramethylammoniumhydroxyd, bezw. Trimethylsulfoniumhydroxyd, aufzufassen sind, so sind auch Triphenylmethyljodid als Salze des Triphenylkarboniumhydroxyds anzusprechen, d. h. der Base $(C_6H_5)_3COH$ (Triphenylkarbinol); diese wahren binären Salze (Halogenalkyle) liefern das Kation $[(C_6H_5)_3C]^{\cdot}$ [2]). —

Es entstand nun die weitere Frage, ob nur die Triphenylderivate des Kohlenstoffs diese Karboniumbasen zu liefern befähigt sind?

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2405 (1902).

[2]) Vergl. auch Gomberg, Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2403 (1902), wo von „Pseudoionen“ die Rede ist; siehe auch **36**, 385 (1903).

Tabelle 63. Trimethylmethyljodid, $(CH_3)_3CJ$.

Molekulargewicht = 183·94.

Dieser Körper verhielt sich in der SO_2-Lösung insofern anormal, als die Werte für die elektrische Leitfähigkeit bei gleichbleibender Konzentration einer zeitlich verfolgbaren Veränderung (Zunahme) unterworfen sind; hierbei verändert sich die Farbe der Lösung aus hellgelb und braungelb. Da das Trimethylmethyljodid, $(CH_3)_3CJ$, eine wenig beständige Verbindung ist, so könnte diese Veränderung der Λ-Werte vielleicht auf einen geringen Zerfall (Abspaltung von J, daher die Dunkelfärbung der Lösung) der Verbindung zurückgeführt werden, wobei die Spaltungsprodukte (eventuell der ungesättigte Kohlenstoff) neue Elektrolyte (und damit eine Zunahme der Leitfähigkeit) ergeben könnten.

1. Versuchsreihe. Schnelles Arbeiten, daher repräsentieren die Λ-Werte die Anfangswerte:

v =	51·69	125·2	260·6	614·0	1557·0
Λ =	0·69	0·91	1·14	1·41	1·84

(Die spezifische Leitfähigkeit des SO_2 ist hierbei in Abzug gebracht worden.)

2. Versuchsreihe. Nachdem der Λ-Wert, nach dreistündigem Stehenlassen der Lösung bei 0°, konstant geworden war (Λ stieg hierbei von 0·68 auf 1·30), wurde an die weitern Verdünnungen geschritten:

v =	16·72	43·7	112·5	265·5	696·9
Λ =	1·30	0·953	0·99	1·41	1·54

Bemerkenswert ist der Abfall der Λ-Werte beim Übergang von $v = 16·72 \longrightarrow v = 43·7$, wonach wiederum ein Ansteigen von Λ zu verzeichnen ist (vergl. Tab. 62 u. 59).

Abgesehen von diesen Unregelmässigkeiten, ergeben die Beobachtungen die Elektrolytnatur des Trimethylmethyljodids, d. h. wir können dieses Alkyljodid ebenfalls als eine salzartige Verbindung auffassen, welche — nach Analogie mit den Triphenylkarboniumsalzen — das Kation $(CH_3)_3CJ \rightarrow [(CH_3)_3C]^{\cdot} + J'$,
d. h. Trimethylkarboniumion zu bilden vermag.

Um ein Bild von der beim Stehen der Lösungen sich vollziehenden Änderung des Leitvermögens zu geben, setze ich die an zwei verschiedenen Konzentrationen erhaltenen Daten hierher:

1. Reihe. $v = 16·72$:

sogleich gemessen	nach: 8′	22′	50′	1h 7′	1h 25′	1h 47′	2h	3h	3h 10′
Λ = 0·687	0·802	0·970	1·044	1·109	1·178	1·211	1·241	1·32	1·32

2. Reihe. $v = 40·5$:

(sofort)	nach: 10′	25′	37′	1h 27′	1h 45′	3h 26′	3h 37′	5h 28′
Λ = 0·703	0·853	1·01	1·16	1·35	1·41	1·60	1·61	1·61

Tabelle 64. Dipentendihydrojodid, $C_{10}H_{16}.2\,HJ$.

Molekulargewicht = 391·88.

Auch dieser Körper erwies sich als eine in Schwefeldioxydlösung gewissen Umlagerungen und Veränderungen freiwillig sich unterwerfende Verbindung: wie beim

Trimethylmethyljodid, $(CH_3)_3CJ$, waren die $\varLambda$-Werte sehr erheblich abhängig von dem zeitlichen Faktor, — der Endwert stellte sich erst nach längerer Dauer ein, wobei die anfängliche Gelbfärbung der Lösung einen bräunlichen Stich erworben hat. Bekanntlich verändert sich das Dipentendihydrojodid auch in fester Form und beim Stehen sehr leicht, so dass wir nicht fehl gehen werden, wenn wir auch in SO_2-Lösung eine Umgruppierung der Molekel $C_{10}H_{16}.2HJ$ als wahrscheinlich betrachten.

1. Versuchsreihe. Schnelle Aufeinanderfolge der Verdünnungen, daher nähern sich die $\varLambda$-Werte den Anfangswerten und dem Anfangszustande des Elektrolyten[1].

v =	121·4	327·1	825·7	1952
$\varLambda$ =	13·4	17·5	24·8	33·7

2. Versuchsreihe. Es wurde erst der Eintritt der Konstanz des $\varLambda$-Wertes abgewartet (bei $v = 618$ betrug $\varLambda$ anfangs 8·91, um bei $\varLambda = 27·9$ endlich sich einzustellen):

v =	618·0	1467	3020
$\varLambda$ =	27·9	32·3	98·3

Das Dipentendihydrojodid, $C_{10}H_{16}.2HJ$, ist also ein sehr guter Elektrolyt; wenn man den grossen Sprung in den $\varLambda$-Werten von $v = 1467$ auf $v = 3020$, nämlich $\varLambda = 32·3 \rightarrow \varLambda = 98·3$, in Betracht zieht, so erscheint es nicht unwahrscheinlich, dass dieser Körper einer stufenweisen Dissociation fähig ist, indem die nachstehenden Vorgänge Platz greifen:

$$C_{10}H_{16}.2HJ \rightarrow [C_{10}H_{16}.H.HJ]^{\cdot} + J' \rightarrow [C_{10}H_{16}.H_2]^{\cdot\cdot} + 2J'.$$

Da die Verbindung in der Lösung jedoch einer Umwandlung sich unterzieht, so sind auch andere Dissociationsgleichungen möglich.

Diese Umwandlung vollzieht sich zeitlich mit folgender Geschwindigkeit:

v = 252·8,
$\varLambda$ = 3·30; sogleich verdünnt auf:
v = 618·0; hierbei ist:

nach:

sogleich	3'	6'	9'	30'	57'	1h 24'	1h 57'	2h 17'	2h 47'	5h 7'	6h 32'
$\varLambda$ = 8·91	10·32	11·35	12·07	16·06	19·28	21·62	23·30	24·22	25·04	27·88	27·94

Zusammenfassung der Ergebnisse.

Nachdem wir nun nachgewiesen und erkannt haben, dass die Derivate des Triphenylmethans vom Typus $(C_6H_5)_3C.X$, bezw. die Halogensalze des Triphenylmethyls starke Elektrolyte sind, wobei das letztere analog einer tertiären Base wirkt, lag die Frage nahe, wie sich die entsprechenden Halogenverbindungen der sekundären und primären

[1] In meiner vorläufigen Mitteilung (Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2031. 1902) sind versehentlich die μ-Werte statt der $\varLambda$-Werte tabelliert worden.

Karboniumsalze, bezw. die Typen $\begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>CX$: (primär) und $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ H \end{matrix}\!\!>CX$ (sekundär) verhalten? Um diese Frage zu lösen, wurden die nachstehenden Körper in Schwefelfdioxydlösung untersucht:

I. Primäre Karboniumsalze $\begin{matrix} R \\ H \\ H \end{matrix}\!\!>CX$:

1. Jodessigsäureäthylester, $CH_2J.COOC_2H_5$ (Siedepunkt 178—179°); die verdünnte Lösung ist farblos und gibt eine ganz geringe Leitfähigkeit.

2. Allyljodid, $CH_2:CH.CH_2J$ (Siedepunkt 102—102·5°); die Lösung ist farblos und zeigt eine kaum messbare Verschiebung (bei w = 2000 Ohm) der Eigenleitfähigkeit des SO_2.

3. Benzylbromid, $C_6H_5CH_2J$ (Siedepunkt 198—199°); Lösung farblos, erhöht die Eigenleitfähigkeit des Schwefeldioxyds sehr wenig, jedoch mehr als 1.

Sämtliche Werte waren so gering, dass die Verbindungen praktisch als Nichtleiter angesprochen werden können.

Es sei noch angefügt, dass auch Methyljodid, CH_3J weder frei (in SO_2), noch mit SnJ_4 zusammen, eine Leitfähigkeit aufweist.

II. Sekundäre Karboniumsalze $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \\ H \end{matrix}\!\!>CX$:

4. Phenylbromessigsäureisobutylester, $C_6H_5CHBr.COOC_4H_9$: Lösung farblos und ein sehr minderwertiger Leiter, steht dem Benzylbromid nahe.

5. ω-Bromstyrol, $C_6H_5CH:CHBr$; kein augenscheinlicher Leiter;

Ferner III. Ringförmige Karboniumsalze mit tertiärem C-Atom:

6. Jodbenzol, C_6H_5J } liefern farblose Lösungen, welche
7. α-Bromnaphtalin, $C_{10}H_7Br$ } (bei w = 1000 Ohm) keine beachtenswerte Veränderung der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels aufweisen.

An dieser Stelle seien auch die Versuche Gombergs[1]) citiert, welcher für die Lösungen ebenfalls in Schwefeldioxyd folgende zwei Werte ermittelte:

$$(C_6H_5)_2CHBr.\quad v = 11\,(t = -16^0),\ \mu = 0{\cdot}4;$$
$$(C_6H_5)_2CCl_2.\quad v = 6\,(t = -16^0),\ \mu = 0{\cdot}025.$$

Vergleichen wir das Verhalten der verschiedenen Verbindungen mit einander, (z. B. $(C_6H_5)_3CBr \rightarrow (C_6H_5)_2CHBr$, bezw. $(CH_3)_3CJ$), so kommen wir zu folgenden Schlüssen:

---

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **35**, 2405 (1902).

a. Organische Radikale (Alkyle) sind befähigt, als positive Ionen aufzutreten.

b. Die Anzahl der am vierwertigen Kohlenstoffatom befindlichen Radikale beeinflusst in hohem Grade die Fähigkeit zur elektrolytischen Dissociation, indem die tertiären Halogenverbindungen sich leichter dissociieren als die sekundären und diese leichter als die primären.

c. Bei gleichem Typus bestimmt die Natur der Radikale den Grad der Dissociation: gerade das negative Radikal Phenyl erscheint besonders befähigt, dissociationsfähige Karboniumbasen und Karboniumsalze zu erzeugen.

VI. Gruppe.

Säurechloride und -bromide.

Zur Untersuchung gelangten die nachbenannten Körper:

Phosphoroxybromid, $POBr_3$; aus reinem PBr_5 dargestellt, Siedepunkt 193° bei 758 mm.

Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2; ein Kahlbaumsches Präparat wurde durch faktionierte Destillation gereinigt, Siedepunkt 68·8° i. D. bei 745 mm[1]), spezifische Leitfähigkeit bei 0°, frisch destilliert: $\varkappa_0 = 1{\cdot}4 \times 10^{-7}$.

Bromacetylbromid, $CH_2Br.COBr$; ein durch fraktionierte Destillation gereinigtes, im trocknen Kohlensäurestrom behandeltes Kahlbaumsches Präparat, Siedepunkt 146—147°; spezifische Leitfähigkeit bei 0°: $\varkappa_0 = 0{\cdot}725 \times 10^{-6}$.

α-Bromisobuttersäurebromid, $\begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}\!\!>CBr.COBr$; ein von Kahlbaum bezogenes Präparat, es wurde die Fraktion vom Siedepunkt 161—163° untersucht.

a. In Schwefeldioxyd gelöst:

Tabelle 65. Phosphoroxybromid, $POBr_3$.

Molekulargewicht = 286·9.

	v	Λ
$t = 0°$	16·2	0·364
	226·0	0·439
	964·7	0·892

Tabelle 66. α-Bromisobuttersäurebromid, $(CH_3)_2COBr.CBr$.

Molekulargewicht = 229·08.

$t = 0°$	13·7	2·61
	35·5	3·21
	103·7	25·57

[1]) Vergl. auch die frühern Werte: Zeitschr. f. anorg. Chemie 25, 215 (1900); siehe auch oben S. 409, 423.

Tabelle 67. Bromessigsäurebromid, $CH_2Br.COBr$.

Molekulargewicht = 201·94.

Das Widerstandsgefäss enthielt unplatinierte Elektroden.

Die spezifische Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds betrug $\varkappa_0 = 0{\cdot}188.10^{-5}$.

	v	$\varLambda$
$t = 0^\circ$	43	0·046
	112	0·10
	331	0·01

Es sei ausdrücklich betont, dass die $\varLambda$-Werte die um die Eigenleitfähigkeit des SO_2 verminderten Daten repräsentieren.

Tabelle 68. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2.

Molekulargewicht = 134·9.

Die spezifische Leitfähigkeit des Schwefeldioxyds betrug $\varkappa_0 = 0{\cdot}226.10^{-5}$.

Das Widerstandsgefäss enthielt unplatinierte Elektroden.

Die Lösungen waren farblos.

1. Versuchsreihe am frisch destillierten SO_2Cl_2:

	v	$\varLambda$
$t = 0$	30·0	0·018

2. Versuchsreihe am Sulfurylchlorid, das acht Tage im verschlossenen Gefäss gestanden hatte.

v	$\varLambda$ (nach Abzug von $\varkappa_0$)	$\varkappa_1$ (= spez. Leitfähigkeit der Lösung)	$\varkappa_0$ (= spez. Leitfähigkeit des Lösungsmittels
38·1	0·019	$0{\cdot}278.10^{-5}$	$0{\cdot}226.10^{-5}$
104·6	0!	$0{\cdot}203.10^{-5}$	„
326·1	0!	$0{\cdot}172.10^{-5}$	„
787·0	0!	$0{\cdot}155.10^{-5}$	„

Aus diesen Zahlen erkennen wir, dass die spezifische Leitfähigkeit der Lösung bei den ersten Verdünnungen um ein geringes höher ist, als die des reinen Lösungsmittels SO_2; mit zunehmender Verdünnung sinkt $\varkappa$ unter die Eigenleitfähigkeit des angewandten Chlors. Das Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2, muss daher praktisch als ein Nichtleiter angesehen werden, welcher die Ionisation des Lösungsmittels SO_2 zurückdrängt[1]).

Diese Ergebnisse sind noch insofern von Bedeutung, als sie der Annahme den Boden entziehen, dass die Leitfähigkeit der Halogene (Brom, Jod) in Schwefeldioxyd auf die Bildung von SO_2X_2, bezw. die Elektrolytnatur dieser Verbindung SO_2X_2 zurückgeführt werden könnte (vergl. oben S. 412, 425).

[1]) Vgl. auch über den Einfluss der Nichtleiter auf die Leitfähigkeit der Elektrolyte: Arrhenius, Diese Zeitschr. **9**, 487 (1892). Vgl. indessen auch die Bemerkungen bei Walden und Centnerszwer, Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 154 (1902).

b. In Arsentrichlorid als Lösungsmittel:

Tabelle 69. α Bromisobuttersäurebromid, $(CH_3)_2CBr.COBr$.

	v	Λ
$t = 25^{\circ}$	20	0·061
	40	0·085

Aus den mitgeteilten Daten der Gruppe VI ersehen wir, dass Säurechloride und Säurebromide, je nach ihrer Natur und je nach der Natur des Lösungsmittels eine messbare elektrische Leitfähigkeit besitzen. Bereits oben (S. 395 f.) haben wir angeführt, dass und warum van't Hoff, Euler u. a., die Existenz von positven Säureionen $CH_3CO^{\cdot}$, u. a., annehmen. Aus unsern Messungen lässt sich für diese Annahme eine weitere Stütze ableiten; wenn die Körper $POBr_3$, $(CH_3)_2CBr.COBr$ u. a. augenscheinliche Elektrolyte sind, wenn die Dissociation einerseits zur Bildung von negativen Halogenionen führen dürfte, so kann anderseits als positives Ion nur der Säurerest auftreten:

$$\text{z. B. } POBr_3 \rightarrow POBr_2 + Br' \ldots \rightarrow PO^{\cdot\cdot\cdot} + 3\,Br',$$

$$(CH_3)_2CBr.COBr \rightarrow [(CH_3)_2CBrCO]^{\cdot} + Br',$$

oder allgemein $RCOX \rightarrow RCO^{\cdot} + X'$, wenn R ein organisches Radikal und X ein Halogenatom bedeutet.

Schlussbetrachtung.

In der vorstehenden Untersuchung habe ich mit Hilfe elektrischer Leitfähigkeitsmessungen den Nachweis geführt, dass bei Änderung besonderer Lösungsmittel, vornehmlich des flüssigen Schwefeldioxyds, des Sulfurylchlorids und Arsentrichlorids, eine ganze Schar von chemischen Individuen, die weder als Salze, noch als Säuren und Basen angesprochen, daher nicht als Elektrolyte bezeichnet werden konnten, trotzdem und oft sehr gute Leiter des elektrischen Stromes sind. Als solche „abnorme Elektrolyte“ gelangten zur eingehenden Untersuchung:

Freie Halogene, deren Verbindungen untereinander, Verbindungen der Halogene mit Metalloiden, tertiäre Basen des Stickstoffs, Karbinole, Kohlenwasserstoffe, Alkylbromide und -jodide, Säurechloride und -bromide.

Alsdann wurde der Versuch gemacht, die Ionen dieser „abnormen Elektrolyte zu präzisieren; hierbei gelangte ich unter andern zu den folgenden Annahmen, die sich als die wahrscheinlichsten ergaben:

1. Die Halogene (Brom und Jod) liefern neben den Anionen auch Kationen, und zwar $Br^{\cdot}$, $Br^{\cdot\cdot\cdot}$ und $J^{\cdot}$ und $J^{\cdot\cdot\cdot}$ (vergl. Seite 412 ff., 425 ff., 433).

2. Die Metalloide, Phosphor, Arsen, Antimon, Zinn und Schwefel,

vermögen auch Kationen zu bilden, und zwar: $P^{\cdot\cdot\cdot}$ und $P^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$, $As^{\cdot\cdot\cdot}$; $Sb^{\cdot\cdot\cdot}$ und $Sb^{\cdot\cdot\cdot\cdot\cdot}$; $Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot}$; $S_2^{\cdot\cdot}$ (vergl. Seite 436 ff.).

3. Tertiäre Stickstoffbasen (Chinolin, Pyridin, Pikolin) bilden die zweiwertigen Kationen $(RN)^{\cdot\cdot}$ (vergl. Seite 445 ff.).

4. Dimethylpyron liefert das zweiwertige Kation $[C_7H_8O_2]^{\cdot\cdot}$, (S. 448).

5. Alkyle können als Kationen auftreten, und zwar lässt sich sowohl das einwertige Kation $(C_6H_5)_3C^{\cdot}$, als auch $(CH_3)_3C^{\cdot}$ ableiten, sowohl auf Grund des Verhaltens des Triphenylmethylkarbinols (bezw. Trimethylmethylkarbinols), als auch des freien Triphenylmethyls, $(C_6H_5)_3C$, und des Triphenylmethylbromids, $(C_6H_5)_3CBr$ (bezw. -chlorids und -jodids), bezw. Trimethylmethyljodids, $(CH_3)_3CJ$ (vgl. Seite 449, 451, 457).

6. Die Existenz von Säurekationen, $(R.CO)^{\cdot}$, wo R ein organisches Radikal bedeutet, sowie der Kationen $PO^{\cdot\cdot\cdot}$, erscheint wahrscheinlich (vergl. Seite 463).

Demnach stehen wir in Bezug auf die Fähigkeit der Stoffe zur Ionenbildung auf rein experimenteller Grundlage, und dürfen wir die an wässrigen Lösungen gewonnenen Tatsachen über das elektrolytische Verhalten der Stoffe nicht als erschöpfend und vorbildlich für alle Lösungen betrachten.

Am Schlusse dieses Berichtes über meine mehrjährigen Versuche sei es mir gestattet, meinen Mitarbeitern, den Herren Dr. A. Centnerszwer und stud. J. Teletow, meinen aufrichtigen Dank für die erfolgreiche experimentelle Beihilfe auszusprechen.

Riga, Physik.-chem. Laborat. des Polytechnikums, Dezember 1902 (März 1903).

Neubestimmung der Umwandlungstemperatur des Natriumsulfats bezogen auf die internationale Skala[1]).

Von

Theodor William Richards und **Roger Clark Wells**[2]).

(Mit 1 Figur im Text.)

In einer frühern Abhandlung[3]) war gezeigt worden, dass die Umwandlungstemperatur des Natriumsulfats als ein sehr sicher bestimmter Fixpunkt in der Thermometrie dient. Die zu dessen Bestimmung erforderlichen Vorsichtsmassregeln wurden dort beschrieben, und es wurde ein vorläufiger Wert angegeben, wobei die Umwandlungstemperatur auf die internationale Skala bezogen war. Dieser Wert war mit Hilfe von zwei genau verglichenen Tonnelotthermometern Nr. 11142 und 11143 gefunden worden, welche von dem Jefferson Physical Laboratory freundlichst zur Verfügung gestellt worden waren. Um aber eine genaue Kenntnis eines so wichtigen Punktes zu erlangen, waren natürlich noch mehr Instrumente heranzuziehen. Weiterhin enthielt der Wert eine unsichere Korrektur für die Quecksilbersäule, welche infolge der langen Teilstriche der Skala natürlich ein erhebliches Stück in die Luft ragte. Endgültige Bestimmungen müssen von derartigen Ungenauigkeiten frei sein.

In der gegenwärtigen Abhandlung wird eine Anzahl Bestimmungen beschrieben, welche von den alten Ergebnissen völlig unabhängig sind, wenngleich sie damit trefflich übereinstimmen. Bei diesen neuen Bestimmungen ist vor allem die unsichere Korrektion für den herausragenden Faden vermieden worden. Zweitens ist die Umwandlungstemperatur mit Hilfe von drei neuen Baudinthermometern, die von diesem Laboratorium erworben und unlängst durch das Internationale Bureau für Masse und Gewichte zu Sèvres geaicht wurden, sehr exakt auf die internationale Skala bezogen worden.

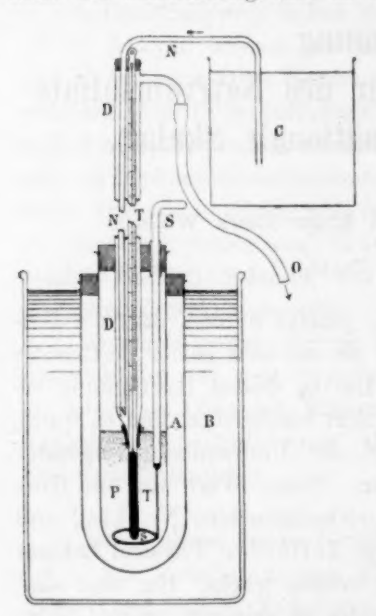
---

[1]) Die Abhandl. erscheint gleichzeitig in den Proc. Amer. Acad. **38**, 481 (1902).

[2]) Übersetzt von W. Böttger.

[3]) Americ. Journ. Science (4) **6**, 201; Diese Zeitschr. **26**, 690 (1898).

Der allgemeine Charakter des bei dieser Arbeit gebrauchten Apparates war dem in der vorigen Abhandlung beschriebenen ähnlich, allerdings waren einige Einzelheiten abgeändert worden. Die wesentlichen Teile der Einrichtung sind in der beistehenden Figur abgebildet.



Das Natriumsulfat wurde in ein grosses Probierrohr eines Beckmann-Gefrierapparates gebracht. Es stellte sich als unbedingt notwendig heraus, dieses Probierrohr mit einem Luftmantel zu umgeben, um eine allzu rasche Aufnahme von Wärme zu verhindern, welche bei der raschen Umwandlung des Salzhydrats und der darauf folgenden Überhitzung entsteht. Das äussere Bad wurde leicht mit Hilfe einer kleinen Widerstandsspirale aus Platin im Wasser ungefähr $^1/_2{}^0$ über der Umwandlungstemperatur gehalten. Der zur Lieferung dieser Energie benötigte elektrische Strom wurde durch einen äussern Widerstand reguliert. Mit Hilfe dieser Einrichtungen wurde die Umwandlungstemperatur bequem mehrere Stunden hindurch aufrecht erhalten.

Wie bekannt, wird eine genaue Ablesung eines Quecksilberthermometers nur erlangt, wenn die ganze Säule dieselbe Temperatur wie die Kugel hat. Da es begreiflicherweise unbequem war, die ganze Säule mit Natriumsulfat zu umgeben, so wurde das folgende Verfahren eingeschlagen. Eine lange Röhre aus durchsichtigem Glas und von gleicher Weite, deren Durchmesser ungefähr dreimal so gross war wie der des Thermometers, wurde als Hülle für das Thermometer benutzt. Durch die Umhüllung wurde ein Strom reines Wasser geleitet, welches durch einen grossen Thermostaten auf einer konstanten Temperatur erhalten wurde. Das Wasser, welches durch eine lange, dünne, dem Thermometer parallele Röhre eintrat, stieg durch die Umhüllung auf und floss durch ein schmales Seitenstück an der Spitze aus. Die Thermometerkugel ragte unten aus der Umhüllung durch eine Gummiverbindung heraus, welche sorgfältig mit feinem Platindraht umwickelt war. Bei den Versuchen berührte die Umhüllung beinahe die Oberfläche des Natriumsulfats. Die Figur erleichtert das Verständnis der Einrichtungen.

Da die kubische Ausdehnung des Quecksilbers 0·000182 ist, und die von hartem Glas ungefähr 0·000022, so ist die beobachtete Ausdehnung des Quecksilbers in Glas ungefähr 0·00016. Eine um 36° herausragende Säule, welche einer Temperaturänderung um 0·2° unterliegt, wird daher eine um 0·001° falsche Ablesung ergeben. Da wir diese Fehlergrenze, wenn möglich, nicht überschreiten wollten, wurden grössere Schwankungen der Konstanz als 0·2° vermieden, und das benutzte Thermometer wurde mit dem Natriumsulfat verglichen. Man wolle beachten, dass in den meisten Fällen ein Hilfsthermometer für die Schätzung der Korrektion wegen des herausragenden Fadens ausreichen würde, da dieser Genauigkeitsgrad nicht häufig verlangt wird. Die Umhüllung wurde speziell in diesem Falle benutzt, um Gewissheit zu haben über die Temperatur der Thermometerrröhre in ihrer ganzen Länge[1]). Um andere Irrtümer auszuschliessen, wie die Brechung am Glase der Hülle sowohl wie an dem des Thermometers, wurden die Ablesungen von verschiedenen Seiten gemacht und das Mittel genommen. Der Einfluss der Strahlenbrechung war von kaum wahrnehmbarer Grösse und wurde sicher durch die verschiedenen Umstände, unter denen die Ablesungen gemacht wurden, beseitigt. Grosse Sorgfalt wurde darauf verwendet, das Thermometer in vertikale Stellung zu bringen. —

Im ganzen wurden fünf Thermometer benutzt. Das älteste Baudinthermometer Nr. 9389 und das Tonnelotthermometer Nr. 11143 wurden in der vorigen Abhandlung beschrieben, das letztere wurde im Juni 1894 verglichen. Die neuen Baudinthermometer, von denen jedes die Temperatur von 32·38° abzulesen gestattet, wurden besonders für diese die Umwandlungstemperatur betreffende Untersuchung hergestellt. Sie trugen die Nummern 15200, 15275 und 15276 und waren im Juni 1900 verglichen worden. Die Durchmesser der Kugeln sind nicht grösser als die der Röhre.

Nr. 15200 hat in seiner ganzen Länge keine Erweiterung der Kapillare, und die Skala erstreckt sich von —5° bis 104°. Jedes Grad ist ungefähr 6 mm lang.

Nr. 15275 hat zwischen +2° und 30° eine Erweiterung, da beabsichtigt war, damit Ablesungen zwischen von —11° bis +2° und von 30° bis 112° zu machen. Seine Grade sind ungefähr ebenso lang wie die von Nr. 15200. Nach der Benutzung zu dieser Untersuchung

[1]) Nachdem die Versuche beendigt waren, wurde gefunden, dass die Temperatur der Hülle trotz des schnellen Durchflusses von Wasser etwa um 0·4° niedriger als die des Wassers im Thermostat war. Daher muss eine Korrektion von 0·002° zum Endresultat addiert werden.

soll es zum Vergleiche von Thermometern dienen, die zur Bestimmung des Gefrier- und Siedepunktes von Lösungen gebraucht werden.

Nr. 15276 schliesslich hat eine Erweiterung zwischen 38° und 65° und eine andere zwischen 67° und 98°; es soll sehr genaue Ablesungen zwischen —2° und 38° geben; jeder seiner Grade ist 8 mm lang. —

Wegen der Verschiedenheit der Formen dieser Thermometer musste jedes vom Bureau in verschiedener Weise kalibriert werden, und daher kann auf die Mittelwerte der damit erzielten Ablesungen besonderes Gewicht gelegt werden.

Vor allem schien es wünschenswert, festzustellen, ob Natriumsulfat von verschiedener Darstellungsweise denselben Wert für den Umwandlungspunkt ergeben würde.

Die erste Probe war aus „reinem" Glaubersalz des Handels hergestellt. Eine filtrierte Lösung wurde der Kristallisation überlassen, und es wurde gefunden, dass diese Rekristallisation die Umwandlungstemperatur nur um einige Hundertstel Grad erhöht. Nach fünf Kristallisationen wurde die Umwandlungstemperatur desselben bestimmt mit Hilfe des alten, empfindlichen, aber nur annähernd geaichten Baudinthermometers Nr. 9389, welches bei den vorläufigen Vergleichsbestimmungen der verschiedenen Präparate allein gebraucht wurde.

Die zweite Probe von Natriumsulfat wurde durch Neutralisation einer gegebenen Menge Natriumhydrokarbonat, welches gut mit kaltem Wasser gewaschen worden war, mit Schwefelsäure gewonnen. Das auf diese Weise erhaltene Produkt wurde viele Male umkristallisiert, und damit wurden die unten angegebenen Beobachtungen angestellt.

Probe 3 wurde später aus den Filtraten der verschiedenen Kristallisationen hergestellt, und Probe 4 aus einer Mischung der Proben 1 und 2, als deren Menge zu gering geworden war, um getrennt umkristallisiert zu werden.

Es erschien angemessen, bei diesen Vorbereitungen aufeinanderfolgende Beobachtungen der Umwandlungstemperatur von einigen Salzproben zu machen und darnach die Ablesung des Thermometers in schmelzendem Eise. In allen Fällen, bis auf die ersten zwei, wurde der niedriger gelegene Punkt sogleich nach dem höhern bestimmt. Da käufliches Eis so viel Verunreinigungen enthielt, dass sich sein Schmelzpunkt um mehrere Tausendstel Grad änderte, wurde für die Bestimmung des Nullpunktes reines Eis hergestellt. Reinstes Wasser wurde zweimal destilliert und in Platin zum Gefrieren gebracht. Nachdem etwas von dem auf diese Weise hergestellten Eise benutzt worden war, wurde gefunden, dass das aus 100 g davon entstehende Wasser einen

Verdampfungsrückstand von nur 0·0006 g ergab; der Einfluss desselben auf den Gefrierpunkt würde bei dieser Untersuchung sogar für den Fall vernachlässigbar sein, dass derselbe aus Natriumchlorid bestanden hätte.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind, in Graden der Wasserstoffskala ausgedrückt, in folgender Tabelle zusammengestellt:

	Probe		Umwandlungstemperatur
1.	I,	5. Krystallisation	32·376°
2.	II,	6. „	32·372°
3.	II,	6. „	32·376°
4.	II,	7. „	32·384°
5.	II,	8. „	32·380°
6.	II,	8. „	32·380°
7.	III,	1. „	32·376°
8.	III,	2. „	32·383°
9.	III,	3. „	32·376°
10.	IV,	1. „	32·389°
11.	IV,	2. „	32·376°
		Durchschnitt	32·379° ± 0·001

In den schon erwähnten frühern Mitteilungen ist angegeben, dass dasselbe Thermometer für die Umwandlungstemperatur in Quecksilbergraden den Wert 32·482 oder 32·378 auf Grund der Wasserstoffbasis ergab. Dies lässt erkennen, dass das neuerdings hergestellte Natriumsulfat identisch ist mit dem im Jahre 1898 dargestellten; und da die grösste beobachtete Abweichung, wie oben zu sehen, die zwei Bestimmungen der reinsten Probe (Nr. 4) betrifft, so sind die geringen Unregelmässigkeiten allem Anschein nach viel mehr den Schwierigkeiten der Thermometrie als irgend welchem Fehler in der Herstellung zuzuschreiben.

Nachdem die vorläufigen Werte mit diesem einen Thermometer ergeben hatten, dass somit Salzproben, die nach verschiedenen Methoden hergestellt waren, innerhalb der Grenzen der Versuchsfehler identische Resultate lieferten, wurden die Beobachtungen mit dem genauen Thermometer angestellt.

Bei den schliesslichen Versuchen wurden alle Vorsichtsmassregeln, die man nach Guillaume[1]) beim Gebrauch von Thermometern zu beobachten hat, so gut wie möglich befolgt.

Da es nicht bequem war, grosse Mengen reines Eis herzustellen, wenn wir zu einer bestimmten Zeit nur eine Messung zu machen wünschten, so zogen wir es vor, unsere Eispunktsbestimmungen in einer Röhre vorzunehmen, die der für das Natriumsulfat gebrauchten ähnlich war. Die Röhre wurde indessen immer ganz mit dem reinen Eis und

[1]) Traité pratique de la Thermométrie de Précision (1889).

dem erforderlichen Volumen von reinstem kaltem Wasser angefüllt und dann mit einer dicken Hülle von gewöhnlichem Eis umgeben. Das in vertikaler Stellung befindliche Thermometer wurde mit Hilfe eines genauen Genfer Kathetometers abgelesen.

Als Beobachtungsmaterial wurde das reinste, nach den oben erwähnten Methoden erhaltene Natriumsulfat benutzt. Es stellte sich heraus, dass eine geringfügige Verwitterung die wasserfreie Phase von Natriumsulfat in vollkommen hinreichender Menge lieferte. Die mittlere spezifische Schwere des Umwandlungsgemisches wurde zu ungefähr 1·5 ermittelt.

Ausser dem barometrischen Drucke wurde stets die Tiefe, bis zu welcher das Thermometer eintauchte, zum Zwecke der Korrektur wegen des äussern Druckes notiert.

Um die Art der Ausführung der Korrektionen zu erläutern, ist in folgendem das vollständige Protokoll einer Beobachtung angeführt[1]).

Nr. 15. 7. März 1901.
Baudin, 15200.

Korrigiertes Barometer	766·3 mm		766·3 mm
59 mm Druck des Salzes	6·6 mm		
59 mm Wasserdruck			4·3 mm
	773·9 mm		770·6 mm
Ablesung im Salz	32·486°	im Eis	0·054°
Korrektion wegen des Kalibers	— 0·002		0·000
Korrektion wegen des äussern Druckes	— 0·002		— 0·001
Korrektion wegen des innern Druckes	+ 0·039		+ 0·009
Korrigierte Ablesung im Eis	— 0·062		0·062
	32·459°		
Korrektion für den fundamentalen Fehler	+ 0·023		
	32·482°		
Korrektion für die Reduktion auf die Wasserstoffskala	0·104		
	32·378°.		

Es wurden elf derartige Beobachtungen mit Hilfe von vier sehr genau verglichenen Thermometern der besten möglichen Herstellungsart gemacht. Da das Salz in jedem Falle im wesentlichen dasselbe war, so sind dieselben hier nach den Instrumenten gruppiert. Die Frage betrifft nicht mehr die Genauigkeit der Temperatur, sondern vielmehr die Genauigkeit der verschiedenen Thermometer. Wenn gezeigt werden kann, dass sie wirklich übereinstimmen, so wird dadurch die Sicherheit, mit der die Beziehung auf die internationale Skala erfolgt, entsprechend vergrössert werden.

[1]) Siehe „Notice sur les Thermomètres à mercure". Paris, Gauthiers-Villars et fils 1896. Dieser Schein liegt den Thermometern bei.

Endgültige Bestimmungen.
(Wasserstoffskala).

Baudin 15200	12.	32·379°	
	13.	32·380°	
	14.	32·377°	
	15.	32·378°	
			Mittelwert 32·379°
Baudin 15275	16.	32·385°	
	17.	32·386°	
			Mittelwert 32·385°
Baudin 15276	18.	32·378°	
	19.	32·376°	
			Mittelwert 32·377°
Tonnelot 11143	20.	32·380°	
	21.	32·381°	
	22.	32·386°	
			Mittelwert 32·382°
			Gesamtmittel 32·381°
			Korrektion (siehe Fussnote S. 467) + 0·002°
			Endresultat 32·383°

Man sieht, dass die maximale Abweichung irgend eines Mittelwertes vom Gesamtmittel nur 0·004 ist. Das im Jahre 1894 vom internationalen Bureau für Masse und Gewichte verglichene Tonnelotthermometer gibt im wesentlichen dasselbe Resultat wie das, welches sich als Durchschnitt der drei neuen Thermometer ergibt — ein Resultat, welches den deutlichsten Beweis für die ausgezeichnete Arbeit des Bureaus liefert. Das schliessliche Resultat 32·383° ist nur um 0·004° höher als der Wert, der von dem einen von uns im Jahre 1898 gefunden wurde — eine Differenz, welche ungefähr gleich der mittlern Abweichung der ältern Versuche von ihrem Mittelwert ist. Wenn jedem Experiment der neuen Reihe das gleiche Gewicht beigelegt wird, so ergibt sich der „wahrscheinliche Fehler" des Gesamtmittels zu 0·0007°; während der „wahrscheinliche Fehler" 0·001 wird, wenn jeder kleinere Mittelwert als eine Beobachtung betrachtet wird. Diese sehr kleinen Zahlen lassen erkennen, dass eine weitere Vermehrung der Beobachtungen nutzlos ist. Die Umwandlungstemperatur des Natriumsulfats ist in den Einheiten der internationalen Skala innerhalb der Genauigkeitsgrenze des Massstabes selbst bestimmt worden.

Ehe wir diesen Bericht schliessen, ist es vielleicht von Wert, die möglichen Unsicherheiten der drei Fixpunkte für die Thermometerskala — 0·0°, 32·383° und 100° ausdrücklich zu betonen.

Der Gefrierpunkt des Wassers (ein Gleichgewicht von zwei Phasen) ist von drei wesentlichen Bedingungen abhängig: 1. vom Druck; 2. von der Reinheit des Wassers; 3. von der Homogenität der Kristallform des Eises.

Es ist sowohl in der Theorie wie in der Praxis bekannt, dass der Druck den Schmelzpunkt des Eises herabsetzt, weil diese Substanz ein grösseres Volumen hat als Wasser. Die Temperatur, welche für die internationale Skala gewählt ist, ist nicht der eigentliche dreifache Punkt der Substanz, sondern liegt um 0·007° niedriger, es ist der Gefrierpunkt unter atmosphärischem Druck. Die vorkommenden Änderungen dieses Druckes haben einen Einfluss auf die Temperatur, der kleiner ist wie die unvermeidlichen Beobachtungsfehler; daher kann der Einfluss der atmosphärischen Druckänderungen unberücksichtigt gelassen werden, ebenso wie auch der Einfluss des Druckes einiger cm Flüssigkeit auf die Thermometerkugel.

Die zweite mögliche Ursache einer Abweichung, eine Verunreinigung im Wasser, die infolge ihres osmotischen Druckes einen niedrigern Gefrierpunkt bedingt, kann leicht beseitigt werden. Wasser ist viel leichter zu reinigen als fast irgend eine andere Substanz, und sogar das käufliche Eis erreicht oft die erforderliche Reinheit innerhalb einiger Tausendstel Grade. Es muss indessen die Aufmerksamkeit auf die Gefahr gerichtet werden, dass flüchtige Verunreinigungen aus der Luft gelöst werden können. Diese Gefahr ist wesentlich kleiner, wenn die Zwischenräume zwischen den Eisstücken vollständig mit Wasser gefüllt werden, und es ist natürlich besser, Wasser hinzuzufügen, welches in einer Flasche aus Platin oder Silber gekocht und sehr schnell abgekühlt worden ist, als zu warten, bis das Eis durch Schmelzen die nötige Flüssigkeit ergeben hat. Marek[1]) hat gezeigt, dass reines Eis, nachdem es gereinigt und abgetrocknet worden ist, einen um etwa 0·016° zu niedrigen Schmelzpunkt ergeben kann; und sechs von uns sorgfältig ausgeführte Versuche ergaben einen fast einen ebenso grossen Wert für diesen Fehler (0·008°). Es ist überflüssig zu erwähnen, dass bei den oben citierten Versuchen das Eis mit dem reinsten Wasser in geeigneter Weise gemischt wurde.

Die dritte Ursache der Unregelmässigkeit in dem Schmelzpunkt des Eises wird weniger häufig beachtet. Nichols[2]) hat gezeigt, dass das spezifische Gewicht des Eises zwischen 0·9161 und 0·918, je nach Umständen, schwanken kann, und es ist kaum denkbar, dass derartige

[1]) Guillaume, Traité pratique de la Thermométrie de Précision p. 118.
[2]) Phys. Rev. 8, 21 (1899); Diese Zeitschr. 36, 240 (1901).

verschiedene Proben übereinstimmende Schmelzpunkte ergeben könnten. Es mag sein, dass, nachdem ein Skelett von freiwachsenden Kristallen entstanden ist, die Räume zwischen den Krystallen mit einer Masse von weniger kompakter Struktur erfüllt sind[1]). Tyndalls wohlbekannter Versuch über die Eisblumen scheint diese Folgerung zu unterstützen. Marek hat gezeigt, dass sogar die Bruchflächen, die beim Springen des Eises entstehen, ernstliche Fehler bedingen können, wenn nicht viel Wasser vorhanden ist. Bei unsern eigenen Versuchen wurde, wie schon erwähnt, das Eis durch Gefrieren des reinsten, in einer Platinschale gekochten Wassers hergestellt. Das Eis war vollständig klar und hatte anscheinend keine kristallinische Struktur. Der Druck, unter welchem Eis gebildet wurde, war hauptsächlich der der Atmosphäre, da die Flüssigkeitsschicht dünn war, und das Eis wurde leicht zerbrochen.

Der Umwandlungspunkt des Natriumsulfats, ein Quadrupelpunkt, gleicht in jeder Beziehung vollständig diesem lange festgesetzten Fixpunkte. Das Volumen ändert sich beim Übergang so wenig, dass sogar der Druck einer Atmosphäre keine wahrnehmbare Änderung der Temperatur hervorbringt[2]). Die reine Darstellung der Substanz ist ebenso leicht zu verwirklichen wie die des Wassers, und die Sicherheit, eine bestimmte Kristallform und demgemäss Homogenität zu erzielen, ist wahrscheinlich grösser, weil bei der Art des Wachstums weit leichter viele unabhängige und freiwachsende Kristalle entstehen, als ein Gemisch heterogener Massen. Die etwas niedrigere latente Schmelzwärme ist kein ernstlicher Hinderungsgrund, wenn entsprechende Vorsichtsmassregeln getroffen werden, um das Zuströmen von Wärme aus der Umgebung zu verhindern.

Der dritte konstante Punkt, 100°, hängt von dem Druck und der Reinheit der Substanz wie die andern ab. Aber da kein fester Stoff in Frage kommt, so kommt der die Homogenität betreffende Zweifel nicht in Betracht. In Ausgleich dieses Vorteils machen sich zwei Nachteile geltend: 1. der, dass der Dampf überhitzt wird, und 2. der, dass der Druck viel genauer bekannt sein muss, da $^1/_{10}$ mm den Kochpunkt um 0·004° verändert. Daher darf man ohne ein Barometer von der besten Konstruktion und viele Vorsichtsmassregeln kaum hoffen, ein Ergebnis zu erhalten, welches bis auf 0·01° genau ist.

Die Fehlerquellen mit Bezug auf die soeben erwähnten drei Fixpunkte stehen in Zusammenhang mit dem Charakter des Gleichge-

[1]) Siehe auch: Pernet, Guillaume's Traité etc. p. 118.

[2]) Dr. G. N. Lewis hat in diesem Laboratorium gefunden, dass die Volumenänderung ungefähr nur 0·7%₀ beträgt.

wichts, und auf diesen müssen daher jene zurückgeführt werden, die von der Methode der Thermometrie abhängen. Das Verhalten des flüssigen Quecksilbers, das gewöhnlich zum Anzeigen der Temperatur benutzt wird, lässt, wie man wohl weiss, wenig zu wünschen übrig; doch ist das Glasbehältnis weniger zufriedenstellend. Seine träge Ausdehnung und Zusammenziehung kann bei hohen Temperaturen zu Irrtümern um ein oder mehrere Grad führen, und der Einfluss dieser Fehlerquelle wird mit wachsendem Temperaturintervalle grösser. Sogar bei 100° können auf diese Weise ernstliche Fehler entstehen, daher ist es nötig, als Vergleichstemperatur eine solche zu wählen, die so nahe als möglich mit der beobachteten Temperatur übereinstimmt. In dieser Hinsicht übertrifft 32·383° die beiden gewöhnlich benutzten Fixpunkte, weil die meisten Temperaturmessungen in der Nähe von 20° liegen.

Das sorgfältige Studium der Umwandlungstemperaturen von andern Salzen ist fortgesetzt worden, und während dasselbe zu Resultaten geführt hat, die von ergänzender Bedeutung sein können, so ist bisher kein Salz gefunden worden, welches von so allgemeinem Nutzen zu sein scheint wie das Natriumsulfat. Daher empfehlen wir ohne Zögern diese Substanz als eines der bequemsten Mittel, die für die Herstellung einer genau bestimmten Temperatur bekannt sind. Es ist auch in diesem Laboratorium mit Erfolg in grösserm Massstabe in einem Bade, welches über 10 kg enthielt, benutzt worden. Dieser Versuch ist in einer andern Abhandlung beschrieben.

Die Verfasser sind dem Rumfordfonds der amerikanischen Akademie für pekuniäre Unterstützung zu grossem Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Diese vorliegende Abhandlung enthält den Bericht über Versuche, welche in befriedigender Weise die frühern Bestimmungen der Umwandlungstemperatur von Natriumsulfat bewähren. Ihre exakte Lage auf der internationalen Wasserstoffskala wurde mit Hilfe von vier Thermometern, welche in dem internationalen Bureau für Masse und Gewichte geaicht worden waren, zu 32·383 ± 0·001 bestimmt. Wir halten dieselbe als wenigstens ebenso zuverlässig wie die beiden andern für die Bestimmungen der Temperatur benutzten Fixpunkte; möglicherweise ist dieser Punkt von den dreien der allgemeinste anwendbarste.

Cambridge, Mass. 1900—1902.

Ein Apparat zur Messung der Gasausdehnung durch Temperaturerhöhung unter konstantem Druck[1]).

Von

Theodor William Richards und Kenneth Lamartine Mark[2]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Der grössere Teil der mit Rücksicht auf das Gesetz von Gay-Lussac, resp. Dalton[3]) unternommenen Arbeit hat die Messung der Spannungsänderung bei konstantem Volumen zum Gegenstande gehabt. Die Resultate sind weder zahlreich, noch umfassend genug, um ihren Gebrauch in Zusammenhang mit den unzureichenden Tatsachen, die das Boylesche Gesetz betreffen, zur Darstellung der Isobaren oder isopiestischen Linien zu rechfertigen, welche die Beziehung zwischen Temperatur und Volumen darstellen.

Da diese Temperaturdruckkurve in manchen Beziehungen weniger schwierig zu interpretieren ist, als die Temperaturdruckkurve, und da unsere Kenntnis der fundamentalen Eigenschaften, welche den geringen, aber merklichen Unregelmässigkeiten der gasförmigen Stoffe unterliegen, ohne diese nicht vollständig sein kann, so wurde durch die gegenwärtige Untersuchung bezweckt, die Ausdehnung von Gasen unter konstantem Drucke direkt zu messen.

Es ist unnötig hervorzuheben, dass die Ergebnisse, falls sie vollständig sind, mehr Licht auf die neue Theorie der kompressiblen Atome werfen können; tatsächlich hat diese Hoffnung eigentlich den Anlass zur Untersuchung gegeben.

Für die Entwerfung eines Planes für eine Untersuchung dieser Art ist es sehr wichtig, den Grad der Sicherheit zu bestimmen, die für die verschiedenen experimentellen Beobachtungen erforderlich ist. Der Ausdehnungskoeffizient des Wasserstoffes ist bei 0° nicht sehr verschieden von 0·00366, und wenn die nächste Dezimalstelle dieses Wertes genau bestimmt werden soll, dann muss die Temperatur, wenn das Gebiet zwischen

---

[1]) Zu gleicher Zeit veröffentlicht in den Proc. Americ. Acad. **38**, 469 (1902).

[2]) Übersetzt von W. Böttger.

[3]) Oder Charles, siehe Klassiker der exakten Wissensch. **44**, 14 (1894).

0° und 100° liegt, auf 0·03° genau bekannt sein, der Druck, unter welchem das Gas gemessen wird, auf 0·02 mm Quecksilber und das Volumen im Verhältnis 1 : 4000.

Volume können ebenso wie die Korrektionen für die Ausdehnung des Glases leicht mit der erforderlichen Genauigkeit gemessen werden. Auch die Temperatur von schmelzendem Eis und von Dampf sind auf 0·03° sicher bekannt; dagegen ist in den früher angewendeten Apparaten nicht das ganze Gas, welches gemessen wurde, ausgenommen bei einigen Versuchen unter konstantem Volumen auf die Temperatur des Bades von Einfluss gewesen. Bei dem Apparat von Regnault[1]) war die Kugel, welche das zu messende Gas enthielt, durch eine Kapillarröhre mit einem graduierten Cylinder verbunden, wobei die Ausdehnung durch das Steigen und Fallen des Quecksilbers, welches das untere Ende dieses Cylinders verschloss, gemessen wurde. Es können mit Bezug auf die Richtigkeit der Korrektion, die wegen der abweichenden Temperatur des Gases in der Kapillarröhre anzubringen ist und auch hinsichtlich der Temperaturgleichheit im Wasserbad, welches den graduierten Cylinder umgab, einige Zweifel geltend gemacht werden.

Mit Ausnahme von Magnus[2]) (welcher einen Apparat benutzte, der nach dem von Gay-Lussac angewandten konstruiert war, und der sich infolge Undichtigkeit als sehr ungenügend erwies) haben andere Forscher, wie Mendelejeff[3]), Andrews[4]), Kuenen und Randall[5]) und Callendar[6]), Methoden benutzt, welche der Regnaultschen ähnlich waren. Callendar führte an Stelle der Korrektion für die ausserhalb des Bades befindliche Gasmenge ein System von automatisch kompensierenden Röhren ein.

Es ist viel schwieriger, hinsichtlich der Druckablesung die erforderliche Genauigkeit zu erreichen, als die Temperatur konstant zu halten. Regnault ist der Meinung, dass die Barometerhöhe nur auf $^1/_{10}$ mm genau abgelesen werden kann. Chappuis[7]) hat dagegen einen mit der äussern Luft in Verbindung stehenden Apparat zur Messung der Druckzunahme bei konstantem Volumen konstruiert, durch den er Drucke bis auf $^1/_{1000}$ mm misst. Natürlich würde diese besondere Sorgfalt nutz-

[1]) Mémoires de l'Académie des Sciences **21**, 112—120 (1847).
[2]) Pogg. Ann. **55**, 1—27 (1842); **57**, 177—199 (1842).
[3]) Auszug in Ber. d. d. chem. Ges. **8**, 1681 (1875); **9**, 1311 (1876); **10**, 81 (1877).
[4]) Phil. Trans. **166**, 421—449 (1876).
[5]) Proc. Roy. Soc. **59**, 60—65 (1895).
[6]) Proc. Roy. Soc. **50**, 247—251 (1891).
[7]) Travaux et Mémoires du Bureaux Internat. des Poids et Mesures **16** (1888).

los gewesen sein, wenn das Barometer falsch gewesen wäre. Callendar[1]) hat die Schwierigkeit dadurch überwunden, dass er eine konstante künstliche Atmosphäre verwendete, indem er ein grosses Gasreservoir in Eis verpackte, und dadurch, dass er im Manometer Schwefelsäure anstatt Quecksilber benutzte. Bei der ganz neuen Arbeit von Travers[2]) wurde auch eine grosse Gleichheit der äussern Bedingungen erreicht. Unglücklicherweise hat jedoch keiner dieser Forscher ausgedehnte Bestimmungen der Ausdehnung eines Gases unter konstantem Drucke gemacht, und Regnaults Beobachtungen bilden somit die einzigen erheblichen Daten, welche diese Beziehung betreffen.

Der Apparat.

Der im folgenden zu beschreibende Apparat hat gegenüber den andern einige Vorteile. In erster Linie ist das ganze Gas in dem konstanten Bade. Anderseits wurde ein kleines Temperaturintervall benutzt, wodurch weniger Unsicherheit mit Bezug auf die Änderung des Ausdehnungkoeffizienten mit der Temperatur eingeführt wurde. Als Fixpunkte wurden der Schwerpunkt des Eises, 0°, und der Umwandlungspunkt des Natriumsulfats, 32·383°, benutzt[3]). Schliesslich kann der von dem Gas ausgeübte Druck innerhalb $^1/_{100}$ mm Quecksilber und immer unter denselben Bedingungen, welche von dem atmosphärischen Druck vollkommen unabhängig sind, abgelesen werden.

Das letztere wird dadurch erreicht, dass man den Druck in einem besondern Behälter, (welcher nicht mit der Atmosphäre in Verbindung steht, und welcher gegen Temperaturschwankungen geschützt ist) mit dem Druck des in Untersuchung befindlichen Gases vergleicht, und dass man den Druck in diesem Behälter mit Hilfe des wunderbaren von Lord Rayleigh[4]) konstruierten Barometers mit der geforderten Genauigkeit abliest. Auf diesem Wege kann der Druck immer unter denselben Bedingungen und ganz unabhängig von dem zufälligen Zustande der Atmosphäre abgelesen werden. Es muss natürlich noch bewiesen werden, dass das Hilfsmittel der Vergleichung des Druckes des untersuchten Gases mit dem Druck innerhalb des Behälters keine neue Fehlerquelle bedingt.

---

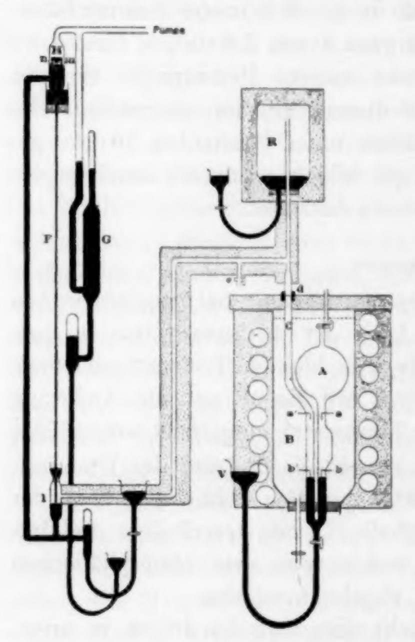
[1]) Proc. Roy. Soc. **50**, 247—251 (1891).

[2]) Auszug in Proc. Roy. Soc. **70**, 484 (1902); auch Chem. News **86**, 61.

[3]) Diese Zeitschr. **26**, 690 (1898). Neuerdings ist eine genaue Bestimmung dieses Punktes ausgeführt worden, wobei sehr zuverlässige Zahlen, welche den Wert, bezogen auf die internationale Skala, angeben, erhalten wurden. Diese Untersuchung von T. W. Richards und R. C. Wells wird in demselben Band veröffentlicht.

[4]) Proc. Roy. Soc. **53**, 135—138 (1893).

Der Apparat, welcher konstruiert wurde, ist wie folgt: das Gas, mit dem der Versuch angestellt wurde, befindet sich in der Kugel *A* (s. Fig.), welche in dem Bade *B* in eine bestimmte Lage gebracht ist.



Beim Vorrichten des Apparates bei der niedrigern von den beiden Temperaturen (0°) wird das Quecksilber mit Hilfe der Niveaukugel *V* gehoben, welche durch eine Schraube mit feiner Windung geführt wird, bis elektrischer Kontakt mit der Platinspitze *a* stattfindet. Die Erreichung des Kontaktes zwischen der Platinspitze *a* und dem Quecksilber wird durch die Bewegung einer Galvanometernadel angezeigt. Es war durch voraufgehende Versuche nämlich angezeigt worden, dass nach dieser Methode eine kleinere Erhebung des Quecksilbers erkannt werden konnte, als durch Beobachtung mit einem Teleskop, d. h. eine geringere Änderung als um $^1/_{100}$ mm. Die elektromotorische Kraft und Stärke des anzeigenden Stromes mussten, um die Bildung von Funken zu verhüten, sehr klein sein. Die Spitze *a* bestimmt sowohl das Volumen, wie die Höhe des Quecksilbers.

Wenn die Lage des Kontaktes mit *a* fixiert ist, wird der Druck in dem gegenüberliegenden Arm *C* durch Änderung der Menge Quecksilber in dem isolierten Behälter *R* so eingestellt, dass eben auch Kontakt mit der zweiten Spitze *a'* stattfindet. Der Behälter *R* ist der äussere Behälter auf den oben Bezug genommen wurde, und besteht aus einer Gasflasche von $1^1/_2$ l Inhalt, welche in Baumwolle eingepackt ist, und die sich in einer Holzschachtel befindet. Die Zeit zwischen der schliesslichen Druckeinstellung in diesem Reservoir und der Ablesung dieses Druckes ist so kurz (nämlich ein bis zwei Minuten), dass mit dieser Art der Verpackung eine wahrnehmbare Änderung im Druck infolge einer Temperaturänderung nicht eintritt. Der Druck des Gases in *A* ist derselbe wie in *C* und wie in dem damit in Verbindung stehenden Behälter *R* + oder — die Höhenunterschiede zwischen den Punkten *a* und *a'*. Ehe weiter fortgeschritten wird, wird die Einstel-

lung bei diesen beiden Punkten mehrere Male wiederholt, damit jeder sicher bestimmt ist.

Nunmehr wird der Druck in *C* und *R* mit grosser Genauigkeit mit Hilfe des Lord Rayleighschen Manometers, welches auf der linken Seite der Figur dargestellt ist, gemessen. Hier wird der Kontakt mit der untern Spitze *l* der Eisenstange *F* hergestellt. Die Beobachtung wird durch ein Vergrösserungsglas, welches dauernd fixiert ist, gemacht. Der Raum *H* wird durch eine Sprengelpumpe ausgepumpt, und das erhaltene Vakuum wird mit einem Mc Leod-Manometer *G* gemessen. Der Druck in der Röhre *C* und dem Behälter *R* wird somit durch die Höhe des Quecksilbermeniskus über der Spitze *l* gemessen. Dies wird sehr leicht durch Messung des Abstandes zwischen dem Punkte *n* und dem Meniskus *m* mit Hilfe eines Teleskops bestimmt, da der Abstand zwischen der Spitze *l* und dem Punkt *n* des Eisenstabes *F* direkt gemessen werden kann. Diese Ablesung bildet die Vervollständigung der Messung bei der niedrigern Temperatur.

Das Eis im Bade *B* wird dann durch etwa 10 kg Natriumsulfat, welches sich auf seiner Umwandlungstemperatur befindet, ersetzt, und es wird eine ähnliche Einstellung gemacht, wobei anstatt der Spitzen *a* und *a'*, die Spitzen *b* und *b'* benutzt werden. Da die Röhren bei *a* und *a'* und *b* und *b'* im wesentlichen gleich sind, und da die Volume so gewählt sind, dass eine sehr geringe Druckänderung infolge der Änderung der Temperatur des Bades eintritt, so sind die Bedingungen für die Messungen des Druckes immer dieselben, und die Messungen können sehr exakt ausgeführt werden. Durch die Gleichartigkeit der Bedingungen werden konstante Fehler eliminiert, wie etwa solche, die auf Kapillarität und eine mögliche Brechung durch das Glas zurückführbar wären.

Messungen.

Die erste notwendige Messung war die Bestimmung der erforderlichen Volume. Die Kugel *A* und die seitliche Röhre *C* wurden vor dem Einbringen in das Bad in aufrechter Stellung mit Quecksilber gefüllt. Das Ende der seitlichen Röhre wurde dann bei *d* fest mit einem Quetschhahn verschlossen und das Quecksilber, welches den Raum zwischen dem Gashahn an der Spitze der Kugel und der Spitze *a* erfüllte, und das zwischen den Spitzen *a* und *b* wurde wiederholt herausgelassen und getrennt gewogen. Das Gewicht des in dem Hahn enthaltenen Quecksilbers wurde in Betracht gezogen. Die Temperatur wurde abgelesen und das Volumen nach den Tabellen des spezifischen Gewichts vom Quecksilber, wie sie von Landolt und Börnstein an-

gegeben sind, berechnet. Für die Korrektion wegen der Ausdehnung des Glases wurde der Wert 0·000025 als Ausdehnungskoeffizient des Glases für vorläufige Versuche als hinreichend genau angesehen. Für abschliessende Versuche müsste dieser Wert bestimmt werden.

Temperatur in Centigraden	Gewicht des Quecksilbers in der grossen Kugel	Gewicht des Quecksilbers in der Ausdehnungskugel	Volumen der grossen Kugel bei 0°	Volumen der Ausdehnungskugel bei 32.5°
20·0°	3709·7	441·90	273·72	32·631
20·0°	3710·5	442·02	273·77	32·640
20·0°	3709·5	441·93	273·70	32·633
		Mittelwert	273·73 ± 0·01	32·635 ± 0·002

Die nach der wohlbekannten Methode der kleinsten Quadrate ermittelten „wahrscheinlichen Fehler" zeigen, dass die mittlern Werte hinreichend genau sind.

Die grösste Kugel muss bei 32·4° um 0·222 ccm grösser gewesen sein als bei 0°. Somit beträgt, da das Volumen der grossen Kugel bei 0° 273·73 ccm ist, das Gesamtvolumen bis zur Spitze *b* bei 32·4° 306·59 ccm.

Bei einem Apparat dieses Typus von idealer Vollkommenheit sollten die Abstände zwischen den Platinspitzen *a* und *b* einerseits, und den Spitzen *a'* und *b'* anderseits genau gleich sein. Da es jedoch nicht möglich ist, diese Platinspitzen mit der erforderlichen Genauigkeit in die richtige Stellung in die Glasröhre einzuschmelzen, ist es nötig, die Abstände zwischen den beiden Paaren von Punkten genau zu bestimmen und die so ermittelten Korrektionen bei der später gemachten Ablesung der Drucke im Reservoir *R* anzubringen.

Beim Messen des Unterschiedes zwischen den Abständen von *a* und *b*, resp. *a'* und *b'* wurde die Kugel, ehe sie in ihre schliessliche Lage gebracht wurde, sehr wenig in einem solchen Winkel geneigt, dass die Punkte *b* und *b'* auf genau derselben Höhe waren, was durch ihren gleichzeitigen elektrischen Kontakt bei langsamem Heben des Quecksilbers in die Röhre angezeigt wird. Der Höhenunterschied zwischen den Punkten *a* und *a'* wurde dann mit Hilfe des Mikrometerteleskops eines ausgezeichneten Genfer Kathetometers beobachtet. Die Teilstriche des Mikrometers waren vorher geaicht worden mit Bezug auf verschiedene Teile eines genauen Genfer Meterstabes aus Messing, welcher in den gleichen Abstand vom Teleskop gebracht wurde wie die Kugel. Zum Zwecke grösserer Einfachheit bei der Berechnung wurde dieser Abstand (79 cm) zwischen der Skala und dem Objektiv des Teleskops immer gewählt, so oft dasselbe benutzt wurde. Fünf Bestimmungen an verschie-

denen Stellen der Skala ergaben für einen Teilstrich des Mikrometerschraubenblattes als Mittelwert 0·01248 mm. Um die Messung der Platinspitzen auszuführen, wurde dann das obere Paar auf gleiche Höhe gebracht, und die Höhen des niedrigen Paares wurden durch das Teleskop beobachtet. Die folgenden neuen Bestimmungen zeigten, dass der Abstand der Spitzen in der Seitenröhre grösser war, als der zwischen den Spitzen in der Kugel, und zwar um 0·90, 0·89, 0·86, 0·88, 0·89, 0·88, 0·87, 0·86, 0,87 mm, im Mittel 0·88 mm.

Die Kugel wurde dann im Bade in ihre Stellung gebracht, bei *d* durch eine Gummiverbindung mit dem Rest des Apparats verbunden und fest an einem massiven, horizontalen Eisenstabe befestigt. Dieser Teil des Apparates ist in der Zeichnung nicht dargestellt. Es ist ganz unerlässlich, dass diese Befestigung so fest wie möglich ist, da eine Änderung in der Stellung der Kugel zwischen zwei Beobachtungsreihen der Genauigkeit des Versuches hinderlich sein würde. Die Enden des horizontalen Stabes wurden an zwei feste Eisenstützen, die einen Abstand von einem Meter hatten, befestigt. Um eine Änderung in den beobachteten Höhen der Platinspitzen zu bewirken, die hinreichend wäre, um das Ergebnis des Versuchs zu beeinträchtigen, hätte ein Ende des Stabes $^5/_{10}$ mm über das andere Ende gehoben werden müssen. Bei unserm Apparat verursachten die ungleichen Ausdehnungskoeffizienten der Stützen tatsächlich eine geringe Verschiebung dieser Art, welche bei den spätern Versuchen vermieden werden wird. Eine empirische Schätzung dieses Einflusses ergab, dass dieselbe sich auf 0·025 mm (an den Spitzen) für 1° belief. Diese Korrektion wurde indessen oft eliminiert, weil die Beobachtungen so weit als möglich bei konstanter Temperatur gemacht wurden, wenn die Kugel in unveränderlicher Stellung war.

Das Bad bestand aus einer grossen, umgekehrten Glasflasche, von welcher der Boden abgeschnitten worden war. Sie war umgeben von Baumwolle, dann mit einer Wickelung von Bleirohr, durch welches warmes Wasser geleitet wurde, wenn das Bad mit Natriumsulfat gefüllt war, und dann wiederum mit Baumwolle. Das Ganze war in eine Holzschachtel eingeschlossen, welche als Stütze diente, und welche fest auf das unbewegliche Gestell geschraubt war, auf dem der ganze Apparat ruhte.

Um die Kugel zu trocknen, wurde dieselbe fünfmal mittels einer Sprengelschen Quecksilberpumpe ausgepumpt, wobei das Bad mit Wasser von 70° gefüllt wurde. Die eindringende Luft wurde getrocknet, indem man sie durch Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd

leitete. Das heisse Wasser des Bades wurde zunächst durch eine Mischung von Glaubersalz und wasserfreiem Natriumsulfat ersetzt, welches dadurch auf seiner Umwandlungstemperatur erhalten wurde, dass man warmes Wasser durch die Schlange aus Bleirohr fliessen liess, die das Bad umgab. Die Temperatur des Natriumsulfatbades wurde durch sehr genaue Thermometer kontrolliert[1]).

Es stellte sich als notwendig heraus, die Kugel bei der höhern Temperatur zu füllen, damit die Mischung von Gummi und Paraffin, die als Schmiermittel für den Glashahn benutzt wurde, und die bei 32° eine geeignete Zähigkeit hatte, bei 0° so steif wurde, dass der Glashahn bei dieser Temperatur nicht gedreht werden konnte, ohne dass Undichtigkeit eingetreten wäre.

Die ausgepumpte Kugel wurde nun mit Wasserstoff gefüllt, welcher durch elektrolytische Zersetzung von Salzsäure unter Anwendung einer Anode[2]) aus Zinkamalgam dargestellt worden war. Der Wasserstoff wurde dadurch gereinigt, dass er durch starke Natronlauge und über Phosphorpentoxyd geleitet wurde. Nachdem die Kugel gefüllt war, liess man noch eine halbe Stunde lang Wasserstoff hindurchströmen. Dabei trat derselbe durch den Glashahn *e* wieder aus. Das Einfüllen einer für den Versuch geeigneten Menge Wasserstoff in die Kugel ist eine ziemlich schwierige Operation. Zunächst wurde die Verbindung zwischen der Kugel und der Seitenröhre *C* mit Quecksilber verschlossen. Durch Regulieren der Menge des Quecksilbers in dem Reservoir *R* entstand in der Röhre *C* ein Druck, welcher bewirkte, dass das Quecksilber in dem Lord Rayleighschen Barometer innerhalb eines mm von der obern eisernen Spitze *n* abstand, wenn die untere Spitze *l* gerade damit in Berührung war. Dann wurde der Druck in der Kugel selbst dem in *C* annähernd gleich gemacht, wie beschrieben, durch gleichzeitige Berührung mit den Spitzen der Punkte *b* und *b'*. Dieses wurde dadurch erreicht, dass Wasserstoff zugeleitet oder mit Hilfe einer andern kleinen Kugel mit Quecksilberzufluss, die mit dem System zur Entwicklung von Wasserstoff verbunden war, aus der Kugel entfernt wurde.

Nunmehr wurde eine genaue Einstellung des Druckes im Reservoir

---

[1]) Zu diesen Zwecken dienten die Baudin-Thermometer Nr. 9389 und 9390, welche von Richards und Churchill (Americ. Journal of Science **6**, 201. 1898 und Diese Zeitschr. **26**, 690. 1898) zur Bestimmung benutzt worden waren. Seit dieser Zeit ist ihre Beziehung zur internationalen Skala durch Richards und R. C. Wells mit der grössten Sorgfalt bestätigt worden.

[2]) Cooke und Richards, Proc. Americ. Acad. **23**, 168 (1887).

R gemacht, so dass das Quecksilber die Platinspitzen *b* und *b'* vollkommen zu gleicher Zeit berührte; der Kontakt mit der niedern Spitze *l* des Eisenstabes vom Manometer wurde mit grosser Sorgfalt eingestellt; schliesslich wurde der Abstand zwischen dem Meniskus *m* und der Spitze *n* mit dem Teleskop abgelesen. Es stellte sich heraus, dass diese sehr wichtige Ablesung innerhalb 0·01 mm sicher war, wenn die Beleuchtung in geeigneter Weise angebracht wurde. Der Druck im obern Teile *H* des Manometers wurde unmittelbar mit Hilfe des McLeod-Manometers *G* gemessen — der abgelesene Druck ist fünfzigmal so gross wie der wirkliche — und auch die Temperatur des Lord Rayleigh-Barometers wurde mit zwei Thermometern beobachtet, von denen das eine oben und das andere unten angebracht war. Es ist notwendig, dass diese Temperatur innerhalb eines Zehntelgrades bekannt ist, um für die ungleiche Ausdehnung der Quecksilbersäule und des Eisenstabes eine Korrektur anbringen zu können. Um plötzliche Veränderungen der Temperatur zu verhindern, befand sich das Barometer in einer hölzernen Schachtel, und es war von einer Luftschicht umgeben; die untere Eisenspitze wurde durch ein Glasfenster beobachtet. Wenn sich in dem Raume, in dem der Apparat stand, die Temperatur schnell änderte, dann erwies sich die Umhüllung nicht immer ausreichend; daher wurden die Beobachtungen gewöhnlich dann vorgenommen, wenn der Raum eine konstante Temperatur hatte. Nach der ersten Einstellung, mit der die Einfüllung einer angemessenen Menge von Wasserstoff in den Kolben verbunden war, bestanden die nachfolgenden Beobachtungen lediglich in der richtigen Einstellung des Druckes in der seitlichen Röhre, nämlich so, dass die Kontakte an der Platinspitze gleichzeitig erfolgten, und in den Ablesungen mit dem Lord Rayleighschen Barometer. Dieser Prozess dauerte ungefähr fünf Minuten und wurde in Zwischenräumen im Laufe des Tages wiederholt. Wenn die Temperatur des übrigen Raumes nahezu konstant blieb, waren diese Ablesungen sehr gleichmässig; dies liess erkennen, dass das Instrument mit genügender Genauigkeit eingestellt werden konnte. Z. B. waren drei aufeinanderfolgende Ablesungen in einem typischen Falle 1·30 mm, 1·31 mm und 1·30 mm.

Die Ablesungen bei der niedrigen Temperatur wurden in allen Einzelheiten in derselben Weise wie die soeben beschriebenen gemacht. Die Reinheit des Eises im Bade wurde durch Beobachtung der Schmelztemperatur kontrolliert unter Anwendung derselben Thermometer, welche für das Natriumsulfat benutzt wurden, und ferner durch Analyse des durch Schmelzen des Eises erhaltenen Wassers. Eine vollständige Be-

obachtung setzte sich alsdann aus einer Reihe von Ablesungen bei hoher Temperatur und einer entsprechenden bei niederer Temperatur zusammen. Man wird erkennen, dass der wesentliche Teil des Versuches in der Beobachtung von geringen Änderungen des Druckes bestand, welcher auf eine Weise gemessen wurde, dass jeder Irrtum sich von selbst heraushob. Diese Änderungen waren so klein, dass das Boylesche Gesetz sicher dazu dienen kann, um sie auf Änderungen des Volumens zurückzuführen.

Für die Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten möge α die Ausdehnung der Volumeneinheit bei 0^{0} für die Erhöhung der Temperatur um ein Grad der Centesimalskala bedeuten, V das Volumen bei 0^{0}, v die Zunahme des Volumens, t den Temperaturunterschied der beiden Bäder, P den ursprünglichen Druck, p die kleine Zunahme des Druckes im Manometer bei der Ablesung bei der höhern Temperatur und K den konstanten Wert, der von p wegen des grössern Abstandes der Platinspitzen in der seitlichen Röhre gegenüber dem Abstande der Spitzen in der Kugel abgezogen werden muss.

Dann ergibt sich:

$$\alpha = \frac{(P+p-K)(V+v)-PV}{PVt}.$$

Man erkennt, dass man den numerischen Wert von P nicht sehr genau zu kennen braucht, während man p so genau wie möglich kennen muss. Die Werte V, v und K sind konstant und sind schon angegeben worden, $V = 273\cdot73$ ccm, $v = 32\cdot86$ ccm, $K = 0\cdot88$ mm. Der Wert t^{0} würde auch konstant sein, wenn nicht der Umstand zu beachten wäre, dass das Natriumsulfat in dem Bade nicht immer vollständig rein war. Für den herausragenden Teil des Thermometers wurde beim Ablesen dieser Temperatur eine Korrektion angebracht, und die Temperatur wurde sodann auf die internationale Wasserstoffskala reduziert.

Die Resultate der Experimente mit Wasserstoff sind in der folgenden Tabelle verzeichnet. Die ersten wenigen Bestimmungen sind ausgelassen worden, weil die Behandlung des Apparates zu jener Zeit nicht vollkommen beherrscht wurde.

Da die Temperatur des Natriumsulfats auf die internationale Wasserstoffskala bezogen ist, d. h. auf die Zunahme der Spannung des Wasserstoffs bei konstantem Volumen, so hat diese Reihe von Resultaten nur die Bedeutung eines Vergleichs zwischen dem thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Wasserstoffs bei konstantem Volumen und dem bei konstantem Drucke. Der Wert 0·003659 ist nur ein vorläufiger, und

die Zahlen sind nur angegeben, um zu belegen, dass der Apparat übereinstimmende Ergebnisse liefert.

Wasserstoff.

Nummer	P	p	t°	α
1	744·5	— 0·16 mm	32·38	0·003659
2	742·7	— 0·40	32·30	0·003656
3	742·7	— 0·19	32·38	0·003657
4	742·7	— 0·15	32·38	0·003659
5	742·7	— 0·17	32·38	0·003659
6	742·7	— 0·20	32·37	0·003658
7	742·7	— 0·17	32·37	0·003660
8	742·7	— 0·29	32·32	0·003660
9	743·9	— 0·29	32·32	0·003660
			Durchschnitt	0·003659

Eine Mischung von 98% Stickstoff und 2% Wasserstoff ergab den folgenden Ausdehnungskoeffizienten.

Unreiner Stickstoff.

Nummer	P	p	t°	α
1	745·2	— 0·16	32·37	0·003660
2	745·2	— 0·16	32·37	0·003660
3	745·2	— 0·24	32·34	0·003660
4	745·2	— 0·21	32·34	0·003661
			Durchschnitt	0·003660

Kohlendioxyd, das durch Einwirkung von Salzsäure auf Marmor hergestellt und durch Leiten durch eine Lösung Natriumhydrokarbonat, durch Schwefelsäure und über Phosphorpentoxyd gereinigt worden war, ergab die folgenden Resultate.

Kohlendioxyd.

Nummer	P	p	t°	α
1	738·0	+ 1·50	32·34	0·003741
2	738·0	+ 1·26	32·35	0·003729
3	738·0	+ 1·16	32·35	0·003724
4	738·0	+ 1·30	32·35	0·003730
5	738·0	+ 1·20	32·35	0·003726
			Durchschnitt der vier letzten	0·003727

Die Vergleichung dieser beiden letzten Tabellen mit derjenigen für den Wasserstoff ist lehrreich und wertvoll, selbst wenn ein kleiner unbemerkter konstanter Fehler in ihnen entdeckt würde, — denn ein derartiger Fehler muss in jeder Tabelle derselbe sein und sich auf diese Weise bei der Vergleichung von selbst herausheben. Augenscheinlich muss der Ausdehnungskoeffizient des Stickstoffs unter konstantem Drucke

sehr nahe derselbe sein, wie der des Wasserstoffs, während derjenige des Kohlendioxyds erheblich grösser ist. Der neuerlich gefundene Wert 0·003727 für Kohlendioxyd ist grösser wie der von Regnault gefundene Wert (0·00371); es ist aber zu beachten, dass der letztere nur ein Durchschnittswert über ein weites Temperaturgebiet ist, während der erstere nur die Änderung zwischen 0 und 32·38° betrifft, in welchem Gebiet Kohlendioxyd sich vielmehr wie ein Dampf als wie ein Gas verhält. Der bei dem ersten Versuche gefundene höchste Wert ist wahrscheinlich auf die Absorption von Gas zurückzuführen, die sich später übereinstimmend geändert zu haben scheint. Dieser Umstand wird in den folgenden Mitteilungen ausführlicher behandelt werden.

Wir sind dem Rumfordfonds der Amerikanischen Akademie für bedeutende pekuniäre Unterstützungen zu Dank verpflichtet.

Zusammenfassung.

Es wird begründet, dass neue Bestimmungen des Ausdehnungskoeffizienten durch Temperaturerhöhung unter konstantem Drucke für verschiedene Gase wünschenswert sind. Es wird ein Apparat beschrieben, welcher die Vorteile besitzt, dass das ganze Gas eine bekannte Temperatur hat, dass die Messung des Druckes innerhalb $^1/_{100}$ mm möglich ist, dass ein geringes Temperaturintervall nötig ist, und dass viele mögliche konstante Fehler dadurch eliminiert werden, dass die Beobachtungen des Druckes immer unter ähnlichen Bedingungen gemacht werden.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse von Versuchen über die Ausdehnung des Wasserstoffs unter konstantem Druck, in der dieselben mit der früher bestimmten Spannung bei konstantem Volumen verglichen werden, zeigt die Möglichkeit, dass eine Genauigkeit erreicht werden kann, welche der erwünschten gleich ist, nämlich 1 : 3600. Anhangsweise werden noch zwei Beobachtungsreihen mitgeteilt, die zeigen, dass sich Stickstoff fast um denselben Betrag ausdehnt wie Wasserstoff, während Kohlendioxyd eine sehr grosse Abweichung zeigt. Es wird beabsichtigt, eine grosse Reihe von sorgfältigen Versuchen mit verschiedenen Gasen unter verschiedenen Drucken mit Hilfe dieses Apparates zu machen.

Es ist wohl auch von Interesse, dass Natriumsulfat zum ersten Male in grossem Massstabe benutzt worden ist, um eine konstante Temperatur zu erhalten.

F. W. Clarkes „neues thermochemisches Gesetz“.

Von

Julius Thomsen.

In einer grössern, in den Proceedings of the Washington Academy of Sciences **5,** 1—37 (1903) gedruckten, Abhandlung hat Herr F. W. Clarke die Verbrennungswärme organischer Verbindungen in eingehender Weise besprochen und dadurch die Aufmerksamkeit der Chemiker auf die zahlreichen vorliegenden, leider halb vergessenen, experimentellen Daten gerichtet. Zweifellos enthalten die Daten ein reiches Material für eine theoretische Bearbeitung des besprochenen Problems.

Clarke benutzt fast ausschliesslich die von mir im vierten Bande meiner „Thermochemischen Untersuchungen“ gegebenen experimentellen Daten als Grundlage für seine Berechnungen und gelangt durch dieselben zu dem allgemeinen Schluss, dass die Verbrennungswärme der organischen Verbindungen Multipla einer gemeinschaftlichen Konstante sei, und dass dieselbe mit der Neutralisationswärme der Mehrzahl von Säuren etwa den gleichen Wert hat, d. h. 13700—13800.

Die engere Grundlage der Berechnungen des Verfassers bildet die Verbrennungswärme der Kohlenwasserstoffe, und die folgende empirische Formel:

$$\frac{4K}{12a + 6b - c - 8n} = \text{konstant}, \qquad (1)$$

welche der Verbrennungswärme von vier Molekülen des gasförmigen Kohlenwasserstoffs entsprechen soll, bildet das Fundament der ganzen Untersuchung. In der Formel ist K die Verbrennungswärme für ein Molekül des Kohlenwasserstoffs, a und b die Anzahl Moleküle CO_2 und H_2O, welche durch Verbrennung der vier Moleküle entstehen, c die dazu nötige Anzahl Moleküle Sauerstoff, und schliesslich n die Anzahl der Bindungen zwischen sämtlichen Atomen im einfachen Molekül. Sowohl die ursprüngliche Verbindung als auch die Produkte der Verbrennung sind alle als gasförmige Körper angenommen.

Die Formel ist für eine Anwendung derselben etwas schwerfällig, lässt sich aber leicht in eine bequemere Form überführen. Wenn $C_\alpha H_{2\beta}$ das Molekül des zu verbrennenden Körpers ist, bildet sich durch

Verbrennung desselben αCO_2 und βH_2O; der Verbrauch an Sauerstoff wird $\alpha + \frac{1}{2}\beta$ Moleküle, und die Anzahl sämtlicher Bindungen im Molekül ist $u + 2\beta$, wenn u die Anzahl von Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen bezeichnet, gleichgültig ob ein-, zwei- oder dreifache Bindungen.

Für vier Moleküle $C_\alpha H_{2\beta}$ wird dann:

$$a = 4\alpha$$
$$b = 4\beta$$
$$c = 4\alpha + 2\beta$$
$$n = u + 2\beta.$$

Die Fundamentalformel (1) gibt durch Benutzung dieser Werte folgende Gleichung:

$$4K = [48\alpha + 24\beta - (4\alpha + 2\beta) - 8(u + 2\beta)]Q$$

oder:

$$4K = [44\alpha + 6\beta - 8u]Q, \qquad (2)$$

wenn Q die gemeinschaftliche Konstante ist.

Für Kohlenwasserstoffe mit offener Kohlenstoffatomkette ist selbstverständlich die Anzahl der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen u gleich $\alpha - 1$; dadurch wird die Formel:

$$4K = (36\alpha + 6\beta + 8)Q. \qquad (3)$$

Auf die fünf ersten Glieder der Paraffine angewendet, erreicht man folgende Werte für Q (vergl. Clarke Seite 5).

Moleküle	α	β	$4K$	$36\alpha+6\beta+8$	Q
CH_4	1	2	764336	56	13649
C_2H_6	2	3	1356684	98	13844
C_3H_8	3	4	1950080	140	13929
C_4H_{10}	4	5	2540300	182	13957
C_5H_{12}	5	6	3138288	224	14010

Der Quotient Q sollte nach Clarkes Hypothese konstant sein; er wächst aber regelmässig und gleichzeitig mit dem Faktor $(36\alpha + 6\beta + 8)$. Ganz dieselbe Erscheinung bieten die übrigen Gruppen homologer Verbindungen, und daraus folgt dann unwiderleglich, **dass die von Clarke aufgestellte empirische Formel nicht durch die experimentellen Daten bestätigt wird.** Der Ursprung dieses Mangels an Übereinstimmung ist leicht nachzuweisen, und zwar in der folgenden Weise.

Als Hauptresultat sämtlicher bisher durchgeführten experimentellen Arbeiten über die Verbrennungswärme homologer organischer Verbindungen folgt, dass der Unterschied in der Verbrennungswärme zweier benachbarten Glieder einer homologen Reihe von gleichartig gebauten Verbindungen stets als eine konstante Grösse sich herausstellt. Dieselbe

ist für die besprochenen fünf Glieder der Paraffine, auf vier Moleküle bezogen:

$$\left.\begin{matrix} 592348^c \\ 593396 \\ 590220 \\ 597988 \end{matrix}\right\} \text{Mittel } 593487^c.$$

Nach der Formel (3) sollte der homologe Unterschied $42\,Q$ und die Verbrennungswärme des ersten Gliedes $56\,Q$ sein; nun ist aber:

$$764336^c = 56.13649^c$$
$$593487 \;= 42.14130,$$

und die beiden Werte für Q lassen sich durchaus nicht gleichgross setzen. Die Verbrennungswärme der Paraffine wird demnach exakt durch die Formel:

$$4K = 56.13649^c + 42(a-1)14130^c$$

ausgedrückt, und für Q erhält man unter Benutzung der Clarkeschen Formel:

$$Q = \frac{56.13649^c + 42\,(a-1)\,14130^c}{56 + 42\,(a-1)}.$$

Es erklärt sich nun einfach, weshalb Q mit a wächst und für $a = 1$ gleich 13649^c wird, während es für höhere Werte von a sich der Grösse 14130^c nähert.

Zwischen diesen Grenzen (genauer zwischen 13017 und 14130) liegen nun die Werte der von Clarke angenommenen Konstante, für welche ein Mittelwert von 13777 gewählt wurde. Die Gleichsetzung dieser Werte ist aber ein fundamentaler Fehler, wodurch die vermeintlichen Resultate der grossen und mühseligen Arbeit, welche Herr Clarke dieser Aufgabe geopfert hat, leider ganz hinfällig werden, wie es aus der folgenden Entwicklung hervorgeht.

Ebenso wie die Zusammensetzung der Glieder einer homologen Gruppe organischer Verbindungen durch die allgemeine Formel:

$$M + (r-1)\,CH_2$$

gegeben ist, wenn M das Molekül des ersten Gliedes bezeichnet und r die Nummer eines Gliedes der homologen Gruppe, so ist auch die Verbrennungswärme der einzelnen Glieder durch die Formel:

$$K = A + (r-1)P \qquad (4)$$

ausdrückbar, wenn A die Verbrennungswärme des ersten Gliedes bezeichnet und P den konstanten Unterschied in der Verbrennungswärme zweier benachbarten Glieder.

Für die Grösse P liegen 44 Bestimmungen vor (vergl. Julius Thomsen, Thermochemische Untersuchungen, **4**, 242ff.), zufolgedessen P für ein Molekül 148300^c beträgt. Die von Clarke gestellte Auf-

gabe reduziert sich folglich auf die einfache Untersuchung, ob A, d. h. die experimentell gefundene Verbrennungswärme des ersten Gliedes einer homologen Gruppe, der Formel:

$$A = qQ \tag{5}$$

entspricht, in welcher q eine ganze Zahl sein muss, und Q die gesuchte Konstante.

Der Koeffizient q lässt sich nach Clarke aus der Formel (2) berechnen, freilich nur für Kohlenwasserstoffe mit offenen Kohlenstoffketten; für alle andern Verbindungen, selbst für aromatische Kohlenwasserstoffe, wird die Formel willkürlich geändert. In der Formel (2) bezeichnet u die Anzahl sämtlicher Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen im einfachen Molekül, gleichgültig ob ein-, zwei- oder dreifache Bindung. Der Formel C_6H_6 entsprechen z. B. zwei Verbindungen, Dipropargyl und Benzol; da in denselben α gleich 6 und β gleich 3, gibt die Formel (2) für die beiden Verbindungen:

$$4K = 4A = (264 + 18 - 8u)Q = (282 - 8u)Q.$$

Im Molekül des Dipropargyls sind fünf Bindungen (drei einfache und zwei dreifache) zwischen Kohlenstoffatomen, und Clarke setzt deshalb für diesen Körper:

$$4A = 242\,Q.$$

Im Benzolmolekül sind entweder 6 oder 9 Bindungen, und die Verbrennungswärme sollte demnach:

$$4A_1 = \begin{cases} 234\,Q & \text{für } u = 6 \\ 210\,Q & \text{,, } u = 9 \end{cases}$$

sein; dieselbe wird aber ganz willkürlich gleich 222 Q gesetzt, so dass die Anzahl der Bindungen entweder $7^1/_2$ sein müsste, oder von den 9 Bindungen jede der 6 Bindungen den doppelten Wert als jede der übrigen 3 haben; während sonst allen Arten Bindungen zwischen Kohlenstoffatomen gleicher Wert beigelegt wird.

Der von Clarke angenommene Wert für den Koeffizient q der Formel (5) ist für das erste Glied jeder homologen Gruppe folgende:

Moleküle	$4A$	$4q$	Q
CH_4	764336	56	13649
C_2H_4	1250016	92	13587
C_2H_2	1198508	86	13936
C_6H_6	3072360	222	13839
CH_3Cl	645262	47	13729
CH_3Br	676302	49	13802
CH_3J	721782	53	13619
CH_3NH_2	929050	69	13465
u. s. w.			

Während nun die vermutete Konstante für alle ersten Glieder der homologen Gruppen als etwa 13700^c angenommen werden kann, steigt die Verbrennungswärme für jedes folgende Glied einer homologen Gruppe mit:

$$44 + 6 - 8 = 42$$

mal der Konstanten. Nun ist aber der Unterschied zwischen der Verbrennungswärme zweier benachbarten Glieder gleich P der Formel (4), dessen Wert auf vier Moleküle berechnet 4.148300 ist, und die Konstante wird dann:

$$Q_1 = \frac{4.148300}{42} = 14124^c,$$

ganz wie es sich oben für die Paraffingruppe herausstellte.

Das Resultat dieser Entwicklung ist demnach, dass die aus der Clarkeschen Formel (1) oder (2) berechneten Koeffizienten zwei Konstanten erfordern, die eine für das erste Glied jeder Gruppe, die die zweite für den Unterschied der Verbrennungswärme zweier Glieder einer homologen Gruppe, während die Grundformel nur eine einzelne Konstante voraussetzt; die Grundformel ist folglich ungültig.

Ferner zeigt die kleine Tabelle, dass die Verbrennungswärme in einer grossen Mehrzahl von Gruppen nur dann als ein volles Multiplum der Konstanten auftritt, wenn sie für vier Moleküle der Verbindung berechnet wird. Auf ein Molekül berechnet, wird das Vielfache 14, 23, $21^1/_2$, $55^1/_2$, $12^1/_4$, $13^1/_4$, $17^1/_4$ u. s. w., und die mutmassliche Konstante wird tatsächlich nur $^1/_4$.13700^c, auch der homologe Unterschied nur $^1/_2$.14120^c; aber solche kleinen Konstanten haben den grossen Zahlen, welche die Verbrennungswärme zeigt, gegenüber nur höchst geringen Wert.

Schon im Jahre 1886 habe ich im 4. Bande der „Thermochemischen Untersuchungen“ Seite 274ff., in exakter Weise und in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, eine allgemeine Formel für die Verbrennungswärme sämtlicher Kohlenwasserstoffe angegeben. Für ein Molekül der Verbindung $C_\alpha H_{2\beta}$ im gasförmigen Zustande, wenn die Produkte gasförmige CO_2 und flüssiges H_2O sind, gilt die Formel:

$$f(C_\alpha H_{2\beta}) = \alpha.135340^c + \beta.37780^c - r.14200^c + 580^c. \qquad (6)$$

Wenn dagegen das Wasser als Dampf bei 18^0 auftritt, wird der Wert um β.10420^c geringer, d. h.:

$$K_1 = \alpha.135340^c + 2\beta.13680^c - r\,14200^c + 580^c. \qquad (7)$$

In der Formel ist 135340 die Verbrennungswärme eines isolierten Kohlenstoffatoms, 13680^c der auf jedes an Kohlenstoff gebundene Atom Wasserstoff fallende Anteil an der Verbrennungswärme des Moleküls, und

r die Anzahl sämtlicher einfachen und doppelten Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen im Molekül; dreifache Bindungen üben nur einen ganz verschwindenden Einfluss auf die Verbrennungswärme. Die Formel gilt für Verbrennung unter konstantem Druck; für konstantes Volumen würde sie um $(\beta - 1)\ 580^c$ grösser werden.

Die Formel (7) ist nun mit den aus der Clarkeschen Formel (1) abgeleiteten Formeln (2) und (4) direkt vergleichbar, jedoch gelten die letzten nur für Kohlenwasserstoffe mit offenen Atomketten. Auf ein Molekül der Verbindung bezogen, wird die Formel (2):

$$K = (11\alpha + 1{\cdot}5\beta - 2u)\,Q;$$

wird in derselben: $u = \alpha - (\alpha - u)$

gesetzt, und für Q der von Clarke benutzte Mittelwert 13777^c eingeführt, wird die Formel nach Clarke:

$$K = 9\alpha.13777^c + 1{\cdot}5\beta.13777^c + 2(\alpha - u)\,13777^c. \quad (8)$$

Ebenfalls wird die Formel (7), wenn hier:

$$r = \alpha - (\alpha - r)$$

gesetzt wird, nach Thomsen:

$$K_1 = 9\alpha.13450^c + 2\beta.13680^c + (\alpha - r)\,14200^c + 580^c. \quad (9)$$

Abgesehen von der Ungleichheit der Konstanten, ist der Unterschied zwischen den zwei Formeln, die beide die Verbrennungswärme des Moleküls $C_\alpha H_{2\beta}$ darstellen sollen, der folgende: Von den 2β Atomen Wasserstoff des Moleküls in der Formel (8) nach Clarke üben nur $1{\cdot}5\beta$ Atome einen Einfluss auf die Verbrennungswärme aus, während derjenige der Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen doppelt so hoch als in meiner Formel (9) gesetzt wird. Die Formel (9) ist das Resultat einer theoretischen Bearbeitung der experimentellen Daten, die Formel (8) ist dagegen ganz empirischen Ursprungs. Eine Gleichsetzung der drei Konstanten der Formel (9) ist, trotz dem anscheinend geringen Unterschiede, unzulässlich; denn die drei Werte sind nicht einfache Grössen, sondern Summen von zwei bis vier Addenten, und die Annäherung zwischen denselben muss deshalb als zufällig angesehen werden.

Der grosse Unterschied zwischen den beiden Formeln zeigt sich folglich, wenn die Verbrennungswärme, nach den beiden berechnet, mit dem experimentellen Resultat verglichen wird. In der folgenden Tabelle enthält die Spalte E das experimentelle Resultat[1]), $E - K$ die Abweichung zwischen diesem und der nach der Clarkeschen Formel (8) berechneten Verbrennungswärme, und $E - K_1$ diejenige, welche der Formel (9) entspricht.

[1]) Julius Thomsen, Thermochemische Untersuchungen **4**, 221 ff.

$C_{\alpha} H_{2\beta}$	Formel	$\alpha - u$	$\alpha - r$	Verbrennungswärme E	$E - K$ Clarke 1903	$E - K$ Thomsen 1886
Methan	CH_4	1	1	191090	— 1788	+ 450
Äthan	C_2H_6	1	1	339180	+ 1644	+ 40
Propan	C_3H_8	1	1	487530	+ 5335	— 110
Trimethylmethan	C_4H_{10}	1	1	635090	+ 8236	— 1050
Tetramethylmethan	C_5H_{12}	1	1	784590	+ 13078	— 50
Diisopropyl	C_6H_{14}	1	1	926260	+ 10090	— 6880
Äthylen	C_2H_4	1	1	312510	— 4361	+ 730
Propylen	C_3H_6	1	1	461480	— 49	+ 1200
Isobutylen	C_4H_8	1	1	608940	+ 2752	+ 160
Isoamylen	C_5H_{10}	1	1	755530	+ 4683	— 1750
Diallyl	C_6H_{10}	1	1	880720	+ 5881	+ 2300
Acetylen	C_2H_2	1	2	299630	+ 3425	+ 1010
Allylen	C_3H_4	1	2	446710	+ 5846	— 410
Dipropargyl	C_6H_6	1	3	851620	+ 18112	— 480
Benzol	C_6H_6	— 1·5	— 3	768090	+ 3467	+ 1190
Toluol	C_7H_8	— 1·5	— 3	914000	+ 4718	— 1400
Mesitylen	C_9H_{12}	— 1·5	— 3	1219790	+ 21195	+ 7390
Pseudocumol	C_9H_{12}	— 1·5	— 3	1218990	+ 20391	+ 6590

Als Verbrennungswärme des Benzols benutzte Clarke einen ungenauen Wert, der den Unterschied $E - K$ gleich $- 5942^c$ gibt, anstatt wie in der Tabelle $+ 3467^c$.

Die von Clarke berechnete Verbrennungswärme (vgl. seine Abhandlung, Seite 26) der Kohlenwasserstoffe entfernt sich demnach sehr stark von der experimentell bestimmten; der Unterschied, $E - K$, ist durchschnittlich viermal so gross als der nach meiner im Jahre 1886 gegebenen Formel folgende. Die Summe sämtlicher Unterschiede ist für diese 18 Verbindungen

nach Clarke: $\Sigma(E - K) = + 128873^c - 6198^c = 102675^c$,

nach Thomsen: $\Sigma(E - K_1) = + 21060^c - 12130^c = 8930^c$.

Die von Clarke aufgestellte empirische Grundformel wird folglich nicht durch die experimentellen Daten bestätigt, selbst nicht in den drei ersten Gruppen von Kohlenwasserstoffen, für welche sie ohne Änderung gelten sollten. Um die Formel auf andere Verbindungen, selbst nur auf aromatische Kohlenwasserstoffe, anwendbar zu machen, wird dieselbe in ganz willkürlicher Weise geändert, jedoch ohne dass dadurch ein befriedigendes Resultat erreicht wird. Die aus der ganzen Untersuchung abgeleiteten allgemeinen Schlüsse, das neue thermochemische Gesetz, sind deshalb völlig hypothetisch und, da dieselben nicht durch die Erfahrung bestätigt werden, sind sie wertlos.

Kopenhagen, Februar 1903.

Über den Molekularzustand des Borax in Lösung.

Von

H. S. Shelton[1]).

(Mit 1 Figur im Text.)

Von J. Shields[2]) ist gezeigt worden, dass eine $^1/_{10}$-norm. Lösung von Borax in geringem Betrage (ungefähr 0·5%) hydrolysiert ist, so dass neben den Molekeln von Borsäure sowohl Natriumhydroxyd oder vielmehr dessen Ionen, wie auch nicht hydrolysiertes Salz vorhanden ist. Kahlenberg und Schreiner[3]) haben des weitern aus Gefrierpunktsbestimmungen abgeleitet, dass ausser den schon erwähnten sechs verschiedene Individuen in einer verdünnten Lösung vorhanden sein müssen, was durch das folgende Schema zum Ausdruck gebracht wird:

$$Na_2B_4O_7 + 3H_2O = 2Na^{\cdot} + 2BO_2' + 2H_3BO_3.$$

Dem entstandenen Salz kann auch die Formel: NaH_2BO_3, resp. in Ionen: $Na^{\cdot} + H_2BO_3'$ beigelegt werden. Kahlenberg und Schreiner halten die letztere Formel für wahrscheinlicher, da es ihnen nicht einleuchtend erschien, dass bei dem durch die einfache Gleichung:

$$H_3BO_3 + NaOH = NaBO_2 + 2H_2O$$

dargestellten Vorgange ein zweites Molekül Wasser abgespalten werden sollte.

Kahlenberg und Schreiner haben ferner die Leitfähigkeit von Boraxlösungen bestimmt, die einerseits durch direktes Auflösen von Borax in Wasser, anderseits durch Vermischen von Borsäure mit Natronlauge hergestellt worden waren.

Diese Messungen von Kahlenberg und Schreiner (wie auch diejenigen von Walden[4])) und ihre Gefrierpunktsbestimmungen sind bestätigt worden. Während das theoretische Molekulargewicht des trocknen Salzes 202 ist, wurde bei einer $^1/_{80}$-norm. Lösung durch jene Forscher der Wert 36, von mir an einer $^1/_{50}$-norm. Lösung der Wert 36·5 ermittelt. Dies stimmt ziemlich gut mit der Annahme eines Zerfalls in sechs Verbindungsgewichte überein, denn: $6 \times 36 = 216$ (theoretisch 202).

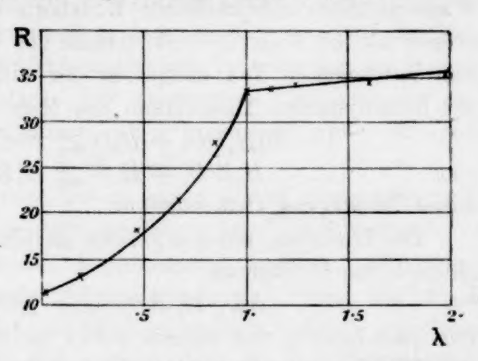
---

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von W. Böttger.

[2]) Phil. Mag. **35**, 365 (1893).

[3]) Diese Zeitschr. **20**, 547 (1896). [4]) Diese Zeitschr. **1**, 548 (1887).

Den Gegenstand der folgenden Versuche bildet die Frage nach den Stoffen, die in einer wässrigen Lösung von Borax entstehen, und die endgültige Entscheidung, ob die Lösung freie Borsäure enthält.



a. Von einer $^1/_{20}$-norm. Natronlauge wurde das Leitvermögen nach der Methode von Kohlrausch bestimmt: 15 ccm der Lösung wurden verwendet und dazu wurde ccm-weise von einer $^1/_{20}$-norm. ($NaOH + 4\,H_3BO_3$)-Lösung gegeben und nach jedem Zusatze das Leitvermögen bestimmt. In der folgenden Tabelle sind die Beobachtungen zusammengestellt (R ist der Widerstand der Lösung in Ohm und λ die Zahl der Moleküle Borsäure auf ein Molekül $NaHO$).

Zusammensetzung der Lösung.	R	λ
15 ccm $^1/_{20}$-norm. $NaOH$	11·21	0
„ „ „ + 1 ccm $^1/_{20}$-norm. ($NaOH + 4H_3BO_3$)	13·87	0·250
„ „ „ + 2 „ „ „	18·68	0·465
„ „ „ + 3 „ „ „	21·6	0·667
„ „ „ + 4 „ „ „	28·3	0·842
„ „ „ + 5 „ „ „	33·8	1·000
„ „ „ + 6 „ „ „	33·9	1·143
„ „ „ + 7 „ „ „	34·14	1·273
„ „ „ + 10 „ „ „	34·4	1·6
„ „ „ + 15 „ „ „	35·22	2

Es möge erwähnt werden, dass eine wässrige Lösung von Borsäure so wenig dissociiert, und dass ihre Leitfähigkeit so klein ist, dass der direkte Einfluss der Säure auf das Ergebnis vernachlässigt werden kann.

Die Tabelle lässt erkennen, dass der Wert von R nahezu konstant wird, wenn 5 ccm der zweiten Lösung zugesetzt worden sind, wenn also Natronlauge und Borsäure in äquimolekularen Mengen ($NaOH + H_3BO_3$) vorhanden sind. Dies ergiebt sich deutlicher aus der graphischen Darstellung, in welcher der Widerstand der Lösung gegen die Zusammensetzung aufgetragen ist. Die Abscissen stellten das Verhältnis der Mole Borsäure auf ein Mol $NaOH$ dar.

Der erste, schnell aufsteigende Teil der Kurve entspricht hauptsächlich dem Neutralisationsprozess:

$$\begin{cases} H_3BO_3 \rightleftarrows H_2B'O_3 + H^{\cdot} \\ H^{\cdot} + OH' \rightleftarrows H_2O, \end{cases}$$

welcher ziemlich scharf erfolgt, weil die, der Abspaltung des ersten Wasserstoffions entsprechende Konstante der Orthoborsäure relativ viel grösser als die Dissociationskonstante des Wassers ist. Der zweite, langsam aufsteigende Teil entspricht der allmählichen Zurückverdrängung der hydrolytischen Dissociation des Metaborats:

$$NaH_2BO_3 + H_2O \rightleftarrows NaOH + H_3BO_3,$$

oder:

$$H_2B'O_3 + H_2O \rightleftarrows H_3BO_3 + OH'$$

durch Zusatz von Orthoborsäure.

Die Lösungen, deren λ grösser als Eins ist, enthalten deshalb hauptsächlich die Individuen:

$$Na^{\cdot},\ H_2'BO_3\ (\text{oder } BO_2'),\ H_3BO_3.$$

Für eine Lösung von reinem Borax ist $\lambda = 2$.

Wie man sieht, bedeuten diese Resultate eine vollständige Bestätigung der Auffassung von Kahlenberg und Schreiner.

b. Es wurden übersättigte Lösungen von Borax hergestellt, welche, wenn man vollständige Hydratisierung des kondensierten Boraxmoleküls voraussetzt, auch in Bezug auf Borsäure hätten übersättigt sein müssen. An Stelle von Glasgefässen wurden solche aus Platin benutzt, um die chemische Einwirkung, welche stattzufinden scheint, wenn konzentrierte Lösungen von Borax in Glasgefässen aufbewahrt werden, auszuschliessen. Um die Kristallisation der Borsäure zu erleichtern, wurden in die Lösung kleine Kristalle der Säure gebracht. In allen Fällen war das Ergebnis der Versuche negativ, indem entweder keine Kristallisation stattfand, oder aber nur Borax ausfiel. Wahrscheinlich ist die Hydratisierung des kondensierten Boraxions in diesen konzentrierten Lösungen zu gering, so dass die Lösung in Bezug auf Borsäure nicht übersättigt ist.

c. Zu einem bestimmten Volumen einer Boraxlösung von bekannter Konzentration (die mit Phenolphtaleïn blassrötlich gefärbt war) wurde eine Menge von sorgfältig gereinigtem Glycerin[1]) gegeben. Das Volumen des Glycerins soll dem der Lösung ungefähr gleich sein. Beim Vermischen verschwindet die rote Färbung sogleich, da Glycerin mit der freien Borsäure eine starke Säure bildet. Wird die Lösung (die von CO_2 frei sein muss) mit eingestellter Natronlauge titriert, so findet man,

[1]) Gewöhnliches, reines Glycerin enthält eine messbare Menge von (Butter)-Säure, und die weitere Reinigung ist ein zeitraubender Prozess, die Schwierigkeit kann durch vorherige Neutralisation mit Alkali unter Benutzung von Phenolphtaleïn als Indikator behoben werden.

dass die zur Neutralisation erforderliche Menge Alkali genau so viel Natrium enthält wie ursprünglich vorhanden war.

Dieser Versuch ist, obwohl er in gewisser Beziehung die Schlussfolgerungen von Kahlenberg und Schreiner stützt, nicht vollständig bindend. Es könnte behauptet werden, dass das Glycerin auf die kleinen Mengen von Borsäure einwirkt und durch Beförderung der Hydrolyse die Reaktion vervollständigt. Der momentane Charakter der Reaktion ist gegen diese Anschauung, aber in diesem Falle ist keine Messung der Reaktionsgeschwindigkeit möglich.

d. Zu einem abgemessenen Volum einer kalten konzentrierten[1]) Lösung von Borax wurde ein geringer Überschuss einer Lösung von Silbernitrat von fast der gleichen Konzentration gegeben. Silberborat fiel herbei aus, dasselbe wurde abfiltriert und das Filtrat mit Alkali unter Zusatz von Glycerin nach der bei dem vorigen Versuch gegebenen Vorschrift titriert. Es stellte sich heraus, dass die zur Neutralisation der Lösung erforderliche Alkalimenge derjenigen gleich war, die zur Titration eines gleichen Volumens der ursprünglichen Boraxlösung verbraucht worden war, und dass die Menge freier Borsäure durch die Fällung des Borats aus der Lösung unverändert geblieben war.

Die folgende Gleichung bringt den dabei stattfindenden Vorgang zum Ausdruck:

$$NaBO_2 + H_3BO_3 + AgNO_3 = AgBO_2 + H_3BO_3 + NaNO_3.$$

Dieser Schluss erscheint ganz bindend zu sein, da keine andere Hypothese als die Annahme der Hydratation des kondensierten Boraxions zu Borsäure und einem Metaboration diesen Tatsachen Rechnung trägt.

Der soeben kurz beschriebene Versuch erfordert für seine Ausführung einige Sorgfalt. Nach dem folgenden Verfahren gelingt der Versuch sehr gut. Man nehme die Lösungen wie beschrieben, füge nur einen geringen Überschuss von Silbernitrat hinzu, filtriere rasch und wasche mit einer möglichst kleinen Menge Wasser aus (falls auch nur irgend eine erhebliche Schwärzung infolge der Zersetzung des Silberborats eintritt, muss der Versuch verworfen werden). Das Filtrat wird in etwa das gleiche Volumen reinen Glycerins gegossen und darauf wird Alkali in Portionen von einigen Tropfen zugesetzt. Wenn man so verfährt, dann reagiert das Silbernitrat nicht mit dem Indikator (Phenolphtaleïn), wird dagegen das Alkali zu rasch zugesetzt, dann tritt Schwärzung ein, und das Ende der Reaktion ist sehr schwierig zu er-

[1]) Aus einer heissen oder sehr verdünnten Lösung fällt Silberhydroxyd aus, und die Menge der in der Lösung vorhandenen freien Borsäure ist dann doppelt so gross.

kennen. Das Silberborat ist ein weisses Pulver, das in trockner Luft ganz beständig ist, während im feuchten Zustande rasch Zersetzung eintritt.

Es wurde im Jahre 1853[1]) von Rose beschrieben, dessen Analysen ergaben, dass Silber und Bor in äquimolekularem Verhältnis vorhanden sind. Seine Zusammensetzung wird durch die Formel $AgBO_2$ dargestellt.

Zusammenfassung.

Borax ist, wie Shields gezeigt hat, zu geringem Betrage in Natronlauge und Borsäure hydrolysiert. Aus den Versuchen über die Verminderung der Leitfähigkeit bei weiterm Zusatze von Borsäure[2]) ergibt sich, dass die Hydrolyse bei weiterer Verdünnung mit Wasser und ferner bei Erhöhung der Temperatur zunimmt. In einer $^1/_{200}$-norm. Lösung beträgt beispielsweise die Hydrolyse bei 25° 4% und bei 50° 6%. Die Annahme von Kahlenberg und Schreiner, betreffend den Zerfall des Boraxmoleküls, kann als endgültig bewiesen angesehen werden; Borax bildet danach in wässriger Lösung von gewöhnlicher Konzentration Borsäure und ein Natriumborat, welches auf ein Atom Natrium ein Atom Bor enthält. Der einzige Punkt, über den noch Zweifel bestehen, ist die Konstitution dieses Borats, insofern die Formeln NaH_2BO_3 und $NaBO_2$, soweit sich direkt erkennen lässt, beide möglich sind. Als indirekten Beweis für die Formel $NaBO_2$ kann der Umstand angesehen werden, dass bisher noch kein stabiles Metallorthoborat isoliert worden ist, während einige Metaborate bekannt sind, die Natriummetaborat enthalten. Ein weiterer Grund für die Richtigkeit dieser Ansicht ist die Tatsache, dass durch Silbernitrat aus einer Lösung von Borax Silbermetaborat gefällt wird.

Diese Untersuchung wurde unter der Leitung von Prof. Ramsay ausgeführt, dem ich für den wertvollen Rat und Beihilfe zu Dank verpflichtet bin. Ebenso bin ich Dr. Donnan für die Durchsicht dieser Mitteilung für die Veröffentlichung verbunden.

---

[1]) Pogg. Ann. **88**, 482.

[2]) Diese Methode ist von Walker (Diese Zeitschr. **32**, 140. 1900) benutzt worden, welcher fand, dass die Hydrolyse in einer $^1/_{10}$-norm. Lösung bei 25° 0·3% beträgt.

Chemical Laboratory, University College, London.

Referate.

44. Über den Einfluss von Neutralsalzen auf die Tension des Ammoniaks aus wässriger Lösung von W. Gans (Zeitschr. f. anorg. Chem. 25, 256—264. 1900). Die benutzte dynamische Methode zur Bestimmung des Ammoniakpartialdruckes ist in der inzwischen erschienenen Abhandlung von Abegg und Riesenfeld (**40**, 84) näher beschrieben, so dass hier nicht weiter darauf eingegangen zu werden braucht. Von den experimentellen Befunden ist hervorzuheben, dass der Partialdruck des Ammoniaks einer Normallösung bei resp. 23, 25 und 27° 12·1, 13·45, resp. 14·8 mm beträgt. Die Zunahme bei einer Temperatursteigerung um 1° beträgt somit 0·67 mm. Für die analytischen Konzentrationen 0·456, 0·702, resp. 1·00 beträgt der Partialdruck bei 25°, resp. 5·97, 9·35, resp. 13·45 mm. In diesem Konzentrationsgebiet gilt demnach der Verteilungssatz.

Der grössere Teil der Untersuchung ist auf die Ermittlung des Einflusses von Salzzusätzen gerichtet, und zwar von OH', resp. $NH_4^{\cdot}$ einerseits und von verschiedenen Kationen anderseits. Ein Zusatz von 0·4-norm. $NaOH$ bewirkt eine erheblich grössere Steigerung des Partialdruckes (um 1·51 mm bei 25°), als der Verminderung der Dissociation des Ammoniaks entsprechen würde. Ammonsalze mit einwertigen Anionen (NH_4Cl, NH_4NO_3, NH_4J, NH_4CNS) vermindern (bis auf NH_4Cl, das eine geringe Zunahme bewirkt) den Dampfdruck. Ammonsalze mit zweiwertigen Anionen, wie $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$ und $(NH_4)_2C_4H_4O_6$ erhöhen dagegen den Dampfdruck beträchtlich. Diese Erscheinung steht nach dem Verf. mit der verschiedenen Elektroaffinität in der Weise in Zusammenhang, dass Salze, deren Anionen eine grössere Elektroaffinität zukommt, den Dampfdruck steigern.

Die Kationen, deren Einfluss näher untersucht wurde, sind $K^{\cdot}$, $Na^{\cdot}$, $Ba^{\cdot\cdot}$, $Sr^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ag^{\cdot}$, $Cu^{\cdot}$, $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$. Von den acht erstern wurden die Chloride, vom $Cu^{\cdot\cdot}$, $Zn^{\cdot\cdot}$ und $Cd^{\cdot\cdot}$ die Sulfate angewendet. Die wirklich beobachteten Veränderungen sind die Resultanten mehrerer in verschiedenem Sinne wirkender Einflüsse, nämlich der Verminderung einerseits infolge Bildung von Metallammoniakkationen, anderseits infolge der Umsetzung des Ammoniaks mit Metallsalz zu Metallhydroxyd und Ammonsalz, und der Erhöhung infolge der sogenannten physikalischen Wirkung (siehe Abegg und Riesenfeld).

KCl und $NaCl$ zeigen infolge des Überwiegens der physikalischen Wirkung eine Erhöhung des Ammoniakdampfdruckes, alle übrigen eine Erniedrigung. Am stärksten wirken $CuSO_4$ und $AgCl$. Diese Ergebnisse lassen sich den Abegg-Bodländerschen Ansichten über den Zusammenhang zwischen Elektroaffinität, Atomvolumen und Komplexbildung unterordnen, indessen möchte der Ref. die Bemerkung nicht unterlassen, dass ihm manche der gegebenen Erklärungsversuche als unzureichend erschienen sind. *W. Böttger.*

---

45. Über das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Oxydationsstufen desselben Metalls von Emil Abel (Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 361—437.

1901). Der Verf. behandelt zunächst die Umwandlungsbeziehung zwischen den Ionen der verschiedenen Oxydationsstufen eines Metalls, und zwar unter Beteiligung einerseits des entsprechenden Metalls, anderseits des Anions, resp. des diesem entsprechenden elektrisch-neutralen Elements. Für einen Fall der ersten Art, der durch das allgemeine Schema: $n\overset{(m+)}{M} + (m-n)M \rightleftarrows m\overset{(n+)}{M}$ ausgedrückt wird, ergibt sich das Entladungspotential A eines Metalliions zum Metalloion zu:

$$A = \frac{m-n}{m} RT \ln C_m + RT \ln \frac{\left[\overset{n+}{M}\right]}{\left[\overset{m+}{M}\right]} + \frac{RT}{m} \ln k$$

$$= \frac{m-n}{n} RT \ln C_n + RT \ln \frac{\left[\overset{n+}{M}\right]}{\left[\overset{m}{M}\right]} + \frac{RT}{n} \ln k.$$

C_m und C_n bedeuten die resp. Lösungsdrucke des Metalles zu den Ionen der entsprechenden Oxydationsstufen, $\left[\overset{m+}{M}\right]$, resp. $\left[\overset{n+}{M}\right]$ die Konzentrationen der m-, resp. n-wertigen Ionen und k die Gleichgewichtskonstante für den obigen Vorgang zwischen dem Metall und den beiden Ionenstufen.

Für einen Vorgang der zweiten Art z. B.:

$$\overset{(m+)}{M} + (m-n)\overset{-}{A} \rightleftarrows \overset{(n+)}{M} + (m-n)A$$

ergibt sich der folgende Ausdruck als Gleichgewichtsbedingung:

$$0 = \frac{m-n}{m} RT \ln C_m + RT \ln \frac{\left[\overset{n+}{M}\right]}{\left[\overset{m+}{M}\right]} + \frac{RT}{m} \ln k + (m-n) RT \ln \frac{C_A}{\left[\overset{-}{A}\right]}.$$

Die Bedeutung der Symbole ist dieselbe wie oben; C_A, resp. $\left[\overset{-}{A}\right]$ bezieht sich auf das Anionen bildende Element, resp. auf das Anion. Von den speziellen Ergebnissen, die zunächst den Vorgang: $Hg^{\cdot\cdot} + Hg \rightleftarrows 2Hg^{\cdot}$ (resp. Hg_2) betreffen, ist hervorzuheben, dass sich zwischen den Konzentrationen der beiden Salze (Nitrate), die unter der Annahme, dass das Quecksilber auch in der Merkurostufe zweiwertig ist, berechnete Beziehung $\frac{[HgNO_3]}{[Hg(NO_3)_2]} = k$ bestätigen liess. Die Zersetzungsspannung einer normalen $Hg^{\cdot\cdot}$-Lösung beträgt — 0·81 Volt, liegt also um — 0·06 Volt höher als die des Merkuroions. — Die Erscheinung, dass Merkurocyanid freiwillig in Quecksilber und Merkuricyanid zerfällt, hängt mit der geringen Konzentration des $Hg^{\cdot\cdot}$-Ions in einer Lösung von Merkuricyanid zusammen. Der Zerfall von Merkurosulfid in Merkurisulfid und Quecksilber lässt auf erheblich grössere Löslichkeit des erstern im Vergleich zum Merkurisulfid schliessen. Die den Zerfall von Merkurochlorid in Merkurichlorid und Quecksilber befördernde Wirkung der Chloride und von Salzsäure beruht nach dem Verf. darauf, dass sich die Verminderung der Dissociation des Merkurichlorids durch Cl' in stärkerm Masse geltend macht als die Erniedrigung der Löslichkeit des Merkurochlorids. Mit Bezug auf das Gleichgewicht zwischen Cupro- und Cuprisalzen ist zunächst der Befund von Interesse, dass sich aus einer an Cuproion gesättigten Lösung von Cuprisulfat bei der Elektrolyse nicht mehr Cu abscheidet als aus einer Lösung, die reines Cuprisulfat enthält. Aus diesen Versuchen, wie aus den entsprechenden von Richards ergibt sich, dass die Konzentration an Cuproion in schwefelsaurer Lösung im

Verhältnis zum Gesamtgehalt an Cuprosalz sehr klein sein muss, dass die Lösung entsprechend ein komplexes Cuproion enthält. Zum Studium des Gleichgewichts zwischen Cupro- und Cuprisalz wurde das Sulfat gewählt, und zwar wurde die Konzentration des Cuprosalzes aus der Menge des von Cuprisulfat gelösten Kupfers ermittelt. Zwischen den Konzentrationen des Cupri- und Cuprosulfats besteht die Beziehung: $\sqrt{CuSO_4} : Cu_2SO_4 = k$, woraus sich ergibt, dass Kupfer innerhalb der komplexen Verbindung einwertig ist. Ob die durch Dissociation des Komplexes $CuSO_4'$ entstehenden Cuproionen ein- oder (analog dem Merkuroion) zweiwertig sind, bleibt unentschieden. Aus den Konstanten für verschiedene Temperaturen ergibt sich nach der van't Hoffschen Gleichung die Wärmetönung der Reaktion: $CuSO_4 + SO_4'' + Cu = 2\,CuSO_4'$ zu —3400 Kal.

Aus Löslichkeitsversuchen von Cuprichlorid in Salzsäure liess sich das Ergebnis ableiten, dass in konzentriertern Lösungen (etwa von 0·5-norm. HCl ab) ein komplexes Ion von der Zusammensetzung Cu_2Cl_4'' gebildet wird, das in verdünntern Lösungen in merklichem Betrage auch in das einfache Ion $CuCl_2'$ zerfällt. Diese Reaktion bildet nach dem Verf. die Erklärung dafür, dass nach Bancroft (**10**, 387) eine mit HCl angesäuerte Lösung von Cuprochlorid ein schwächeres Reduktionsmittel ist als eine wässrige Lösung.

Des weitern erörtert der Verf. die Beständigkeitsverhältnisse der verschiedenen Cuprosalze und kommt dabei zu dem Ergebnis, dass alle normal dissociierten Cuprosalze wegen der weitgehenden Umsetzung des Cuproions zu Cupriion und Kupfer im festen Zustande nicht beständig und daher unter den üblichen Bedingungen nicht darstellbar sind.

Dies gilt beispielsweise für das Nitrat und Sulfat. Die Existenz der Cuprohalogenide deutet auf abnorme Dissociationsverhältnisse. Hinsichtlich der verschiedenen Halogenide lässt sich auf Grund der oben erwähnten Gleichgewichtsbedingung und der Bildungswärme der den wirklichen Verhältnissen entsprechende Schluss ableiten, dass das Cuprijodid bis zu einem bestimmten Umfange in Cuprojodid und Jod zerfällt (event. umgekehrt), und dass Cupribromid und -chlorid im gelösten und festen Zustande sehr beständig sind.

Nach den bei dem Übergang von Kupfer in Cuproion in Umsatz gelangenden Arbeitsbeträgen, die grösser sind als beim Übergang in Cupriion, steht das Potential $Cu/Cu^{\cdot}$ demjenigen des Silbers $Ag/Ag^{\cdot}$ nahe.

An diese Ergebnisse schliesst der Verf. ein eingehendes Studium der Bedingungen, unter denen das Kupfervoltameter ein verlässliches Instrument ist, und zwar erstreckt sich die Untersuchung auf die Feststellung der Gewichtsänderung sowohl der Anode wie der Kathode. Die Versuche, die unter Ausschluss von Luft in einer Atmosphäre von Wasserstoff ausgeführt wurden, lassen erkennen, dass die Abweichungen, die an der Kathode auftreten, grösser sind, wenn eine konzentriertere Lösung von Cuprisulfat benutzt, und wenn mit sehr kleinen Stromdichten elektrolysiert wird, und dass die Trennung des Anoden- und Kathodenraums (z. B. durch eine Kapillare) eine erhebliche Einschränkung der Abweichungen bewirkt. Eine entscheidende Rolle spielt auch die Konzentration der Schwefelsäure. Der Umstand, dass die Differenzen zwischen der dem Stromdurchgang entsprechenden und der thatsächlich abgeschiedenen Kupfermenge kleiner ausfallen, wenn durch die Lösung vor der Anstellung des eigentlichen Versuchs längere Zeit ein schwacher Strom geleitet wird, lässt vermuten, dass ein Reduktionsprodukt der Schwefelsäure durch chemische Auflösung der Kathode, die besonders in den

ersten Stadien der Elektrolyse in die Erscheinung tritt, einen Teil der Abweichung bewirkt. Das Durchleiten von Wasserstoff hat keinen Anteil an den beobachteten Abweichungen. Erniedrigung der Temperatur verkleinert ebenfalls die Fehler.

W. Böttger.

---

46. **Die elektrische Anlage des chemischen Laboratoriums der Bergakademie zu Clausthal** von F. W. Küster (Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 167—174. 1901). Die hier beschriebene Anordnung unterscheidet sich von vielen andern in Gebrauch befindlichen durch die ökonomische Verwendbarkeit der bezogenen elektrischen Energie, durch ihren geringen Herstellungspreis und durch die einfache Bedienung. Bei der Spannung des bezogenen Stromes von 110 Volt gelangten 48 Zellen (Type S 3 der Akkumulatorenwerke Pollak) zur Aufstellung, von denen je drei fest hintereinander verbunden wurden. Die Leitungen der 16 Gruppen mündeten in mit Quecksilber gefüllte und in zwei Reihen angeordnete Näpfe, die in ein Brett von geeigneten Dimensionen gebohrt wurden. Dadurch, dass auf dieses mit einem Rande versehene Brett verschiedene Deckel mit entsprechenden fest montierten Anordnungen von Kupferbügeln unverrückbar gelegt werden, können Entladeströme von 96, 48, 24, 12 und 60 Volt mit entsprechend höherer Ampèrezahl entnommen werden. Ein entsprechender Deckel dient auch zur Herstellung der Verbindung der Aussenleitung mit den Näpfen zur Bewerkstelligung der Ladung. Für Zwecke, zu denen Ströme mit kleinerer Spannung als 6 Volt benötigt werden, werden transportable Kombinationen aus zwei Zellen (Type *SKI*) benutzt.

W. Böttger.

---

47. **Über die Geschwindigkeit der elektrolytischen Abscheidung von Kupfer bei Gegenwart von Schwefelsäure** von Jos. Siegrist (Zeitschr. f. anorg. Chem. 26, 273—321. 1901). Die Untersuchung ist der Frage nach der Abhängigkeit der in der Zeiteinheit aus einer verdünnten sauren Lösung abgeschiedenen Kupfermenge von der Konzentration an Kupfersulfat gewidmet. Der zeitliche Verlauf der Reaktion wurde durch Bestimmen der Gewichtszunahme der Kathode nach bekannten Intervallen verfolgt. — Die Versuche haben ergeben, dass die Konzentrationsänderung der Lösung innerhalb bestimmter Versuchsbedingungen (Konzentration und Stromstärke) nach dem Gesetze für Vorgänge erster Ordnung erfolgt. Mit der Verminderung der Stromstärke werden die Versuchsfehler grösser. Bei höhern Konzentrationen ist die Gewichtszunahme der Kathode nicht mehr der ersten, sondern einer höhern Potenz der Konzentration des Kupfersalzes proportional, und zwar unter gewissen Bedingungen der $^2/_3$ Potenz der Konzentration des Kupfersalzes. Die Frage, ob der monomolekulare Verlauf nur ein Durchgangsstadium ist, wie der $^2/_3$-molekulare, resp. ob die Bedingungen für den monomolekularen Verlauf ebenso eng begrenzt sind wie für den $^2/_3$-molekularen, konnte wegen der erheblichern Versuchsfehler bei grössern Verdünnungen nicht weiter verfolgt werden. In dem zweiten, auf die Ermittlung der Abhängigkeit der monomolekularen Konstante von Stromstärke, Stromdichte und Temperatur gerichteten Teile der Arbeit weist der Verf. auf den in mehrern Hinsichten sich geltend machenden Einfluss der Rührgeschwindigkeit und der Stellung des Rührers im Bade hin. Es ergeben sich zwar unter bestimmten Bedingungen gute Konstanten, aber es ist der weitern Steigerung der Rührgeschwindigkeit und damit der Beantwortung der Frage, ob, resp. inwieweit für die *Cu*-Abscheidung aus sehr

verdünnten Lösungen das **Faradaysche** Gesetz gilt, aus verschiedenen Gründen eine Grenze gesetzt. — Die Geschwindigkeit der Abscheidung ist der Stromstärke ungefähr proportional, die Stromstärke — Geschwindigkeitskurve ist in dem Gebiet von 0·2—1·6 Amp. ein gestreckter Hyperbelast. Bei gleichbleibender Stromstärke, aber veränderlicher Stromdichte findet die Abscheidung mit zunehmender Dichte langsamer statt. — In dem Temperaturbereich zwischen 20 und 40° ändert sich die Abscheidungsgeschwindigkeit annähernd proportional der Temperatur.

(Dieser Umstand, wie der Einfluss der Rührgeschwindigkeit weisen darauf hin, dass sich über die Geschwindigkeit der Reaktion:

$$Cu^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Cu + 2F^{\cdot\cdot}$$

offenbar die Geschwindigkeit des Konzentrationsausgleichs superponiert, und somit bleibt besonders noch die Frage unbeantwortet, welchen Anteil der letztere Umstand an der gemessenen Abscheidungsgeschwindigkeit hat. Ref.; vergl. die inzwischen erschienenen Bemerkungen von G. **Cottrell** (**42**, 426)). *W. Böttger.*

---

48. Über pyrochemische Daniellketten von R. **Suchy** (Zeitschr. f. anorg. Chem. **27**, 152—198. 1901). Der Verf. hat die folgenden Ketten: 1. $Pb \mid PbCl_2 \mid AgCl \mid Ag$; 2. $Zn \mid ZnCl_2 \mid PbCl_2 \mid Pb$; 3. $Zn \mid ZnCl_2 \mid AgCl \mid Ag$, sowie die Kombinationen: 4. $Zn \mid ZnCl_2 \mid Cl_2$ und 5. $Ag \mid AgCl \mid Cl_2$ einer eingehenden Untersuchung unterzogen. Die von **Weber** (**34**, 634) benutzte Versuchsanordnung wurde speziell mit der Absicht, die Diffusion der Elektrolyte einzuschränken, in mehrern Hinsichten abgeändert.

Die E. K. der Kette 1 ist darstellbar durch die Gleichung:

$$E_{t>520} = 0{\cdot}349 - 0{\cdot}000361\,(t - 520).$$

Wird an Stelle des $PbCl_2$ ein Gemisch von $KCl + LiCl$ als Zwischenelektrolyt benutzt, so ist die E. K. um 0·009 Volt niedriger, während der Temperaturkoeffizient der gleiche ist. Dies rührt nach Ansicht des Verf. von einer Verdünnung des $AgCl$ an der Kathode her. Die E. K. der Daniellkette 1 und die Differenz der E. K. der entsprechenden Einzelkombinationen unterscheiden sich in dem Temperaturbereich von 520—670° um 0·030—0·050 Volt, und zwar ist die E. K. der Daniellkette um soviel kleiner.

Für die E. K. der Kette 2 ergab sich die empirische Beziehung:

$$E_{t>520} = 0{\cdot}276 - 0{\cdot}000096\,(t - 520).$$

Im Vergleich zu den Einzelkombinationen besitzt auch diese Kette eine um 0·045—0·034 Volt niedrigere E. K. — Für die Kette 3 ergibt sich keine lineare Beziehung, sondern der Temperaturkoeffizient steigt etwas mit Erhöhung der Temperatur. In diesem Falle sind die Unterschiede zwischen der E. K. der Daniellkette und der aus denjenigen der Einzelkombinationen ermittelten besonders gross; sie betragen 0·204—0·277 Volt.

Für die E. K. der Polarisation der Kombination 4 wurde folgende empirische Gleichung gefunden: $E_{t>430^0} = 1{\cdot}662 - 0{\cdot}000751\,(t - 430)$.

Die mit Hilfe der **Helmholtz**schen Formel berechnete Wärmetönung für die entsprechende Reaktion ergibt sich zu 100·93 Kal. — Die E. K. der Polarisation der Kette 5 liegt für die Temperaturen 480—670° zwischen 0·902—0·842, der Temperaturkoeffizient nimmt mit steigender Temperatur zu. Die berechnete Wärmetönung liegt zwischen 24·00—29·70 Kal., resp. mit Berücksichtigung der äussern Arbeit zu 23·24—24·8 Kal.

Im dritten Teil berichtet Verfasser über Messungen an Ketten des Typus *Pb* | $PbCl_2$ | *AgCl* | *Ag* mit variabler *AgCl*-Konzentration. Die Berechnung der *Ag*-Ionenkonzentration nach der Nernstschen Gleichung ergab, dass die Annahme, dass das *AgCl* in 0·035 und 1·858-norm. Konzentration in der Schmelze vollständig dissociiert sei, nicht zulässig ist. Jedenfalls lässt sich aber angeben, dass die Dissociation in der konzentriertern Lösung mit steigender Temperatur stärker zunimmt als in der verdünntern. Setzt man vollständige Dissociation in der letztern voraus, so berechnet sich der Zerfall in der 1·858-norm. zu 33 %, der des geschmolzenen Silberchlorids zwischen 520 und 640° zu 17—28 %.

Als hauptsächlichstes Ergebnis ist hervorzuheben, dass die Daniellketten aus geschmolzenen Metallen und Salzen weitgehende Analogien zeigen mit den aus wässrigen Lösungen und festen Metallen aufgebauten. *W. Böttger.*

---

49. Die Einteilung der acidimetrischen und alkalimetrischen Indikatoren von Julius Wagner (Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 138—151. 1901). Der Verf. kritisiert die von Glaser in seiner Schrift „Indikatoren der Acidimetrie und Alkalimetrie" (Wiesbaden 1901) gewählte Einteilung der Indikatoren in drei Gruppen nach dem praktischen Gesichtspunkte der Empfindlichkeit und schlägt vor, als Grundlage für die Einteilung den chemischen Charakter heranzuziehen. Von diesem Standpunkte ergiebt sich die folgende Gruppierung:

A. Indikatoren mit einwertigem charakteristischen Ion:
  1. mit einwertigem charakteristischen Anion,
  2. mit einwertigem charakteristischen Kation.

B. Indikatoren mit mehrwertigem Ion:
  1. mit positivem und negativem Ion (amphotere Elektrolyte),
  2. mit ein- und zweiwertigem Anion und Kation.

Die Repräsentanten der einzelnen Gruppen sind die folgenden: Zu A. 1. gehören: Jodeosin, Cochenille, Fluoresceïn, Alizarin, Orseille, *p*-Nitrophenol, Rosolsäure, Tropäolin 000, Curcuma, Curcumin W, Flavescin, Lackmoid, Lackmus, Phenolphtaleïn und Poirriersblau; zu A. 2.: Methylviolett und Dimethylamidoazobenzol; zu B. 1.: Tropäolin 00, Methyl- und Äthylorange, resp. ihre Säuren (Helianthin), Kongorot und Benzopurpurin, und zu B. 2. die Alizarinsulfosäure und das Galleïn, wahrscheinlich aber auch das Phenacetolin.

Des weitern teilt Verf. seine in einigen Punkten abweichenden Ansichten über die Dissociationsverhältnisse einzelner Indikatoren mit, deren auszugsweise Wiedergabe hier jedoch der Kürze halber unterbleiben muss. *W. Böttger.*

---

50. Über das Verhalten einiger Schwermetallfluoride in Lösung von A. Jäger (Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 22—40. 1900). Der Verf. hat die Löslichkeit der Oxyde von Quecksilber, Kupfer und Blei (resp. auch von Bleihydroxyd) in Flusssäure von verschiedener Konzentration bestimmt. Die Löslichkeit des Quecksilberoxyds nimmt proportional der Konzentration der Flusssäure zu, was auf die Molekularformel H_2Fl_2 hindeutet. Quecksilberfluorid ist annähernd zu 80 % hydrolysiert. — Kupferoxyd ist erheblich leichter löslich als Quecksilberoxyd. Gleichzeitige Gegenwart von Alkalifluoriden vermindert in beiden Fällen die Löslichkeit. — Bleioxyd ist praktisch unlöslich, das Hydroxyd löst sich in verdünnten

Lösungen von Flusssäure leichter als in konzentriertern. Mit den Alkalihalogeniden setzt sich Bleihydroxyd unter Bildung von Hydroxylion um. Vom Kadmiumfluorid bestimmte der Verf. die Löslichkeit in Wasser und in Flusssäure, wobei sich herausstellte, dass es in letzterer reichlicher löslich ist.

Für die Messpipetten diente ein Überzug von Bienenwachs zum Schutz gegen die Einwirkung der Flusssäure auf das Glas, für die Messkolben wurde französischer Marineleim benutzt. *W. Böttger.*

---

51. **Über einige Metalldoppelrhodanide und über die Eisenrhodanreaktion** von Arthur Rosenheim und Robert Cohn (Zeitschr. f. anorg. Chem. 27, 280—303. 1901). Die Untersuchung erstreckt sich auf die Rhodanide des zweiwertigen Quecksilbers, des Kobalts, Nickels, Chroms, des drei- und zweiwertigen Eisens und schliesslich des Aluminiums. Durch qualitative Überführungsversuche wurde festgestellt, dass Alkalimerkurirhodanide der Typen $MHg(SCN)_3$, resp. $M_2Hg(SCN)_4$ ein komplexes Ion der Zusammensetzung $Hg(SCN)_3'$, resp. $Hg(SCN)_4''$ enthalten. Dasselbe gilt für die Alkalikobaltrhodanide in konzentrierter Lösung, in verdünnter Lösung findet praktisch vollständiger Zerfall des Komplexes statt. Die entsprechenden Alkalinickelrhodanide zeigen unter entsprechenden Bedingungen nicht das Verhalten von Salzen mit komplexen Ionen. — Mit Bezug auf die Alkaliferrirhodanide haben die Verff. das bemerkenswerte Resultat erzielt, dass die Angaben von Kriess und Moraht über die Existenz von Dodekarhodaniden auf einem Irrtum beruhen; vielmehr sind die entsprechenden Verbindungen Ferrihexarhodanide. In wässriger Lösung findet nicht Bildung eines komplexen Ions $Fe(SCN)'''$ statt oder doch nur in äusserst geringem Betrage. Weiter hat sich herausgestellt, dass die von Krüss und Moraht als Ferrihexarhodanide bebezeichneten Salze Ferrohexarhodanide sind. Dem obigen Befunde entsprechend haben die Verff. die Beobachtung Magnaninis (8, 4) bestätigt, dass die Eisenrhodanreaktion nicht mit der Bildung eines Alkaliferridoppelrhodanids zusammenhängt, dagegen, dass alle Bedingungen (Erhöhung der Konzentration von $Fe^{\cdots}$, resp. SCN' und besonders Zusatz von $H^{\cdot}$ zur Abschwächung der Hydrolyse des Eisensalzes), die die Bildung des nicht dissociierten Salzes $Fe(SCN)_3$ begünstigen, die Intensität der Rotfärbung verstärken. *H. Böttger.*

---

52. **Über die Elektrolyse von geschmolzenem Jodblei und Chlorblei in Rücksicht auf die Anwendung des Faradayschen Gesetzes und die Theorie der Elektrolyse geschmolzener Salze** von G. Auerbach (Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 1—44. 1901). Von den Ergebnissen der Untersuchung sind besonders die folgenden von Interesse. Die Zurückführung der Unregelmässigkeiten bei der Elektrolyse von PbJ_2 auf die Bildung von PbJ_4 (38, 638) ist nicht statthaft, vielmehr scheinen dieselben auf Nebenvorgängen (wie Diffusion u. s. w.) zu beruhen, die wegen der verhältnismässig grossen Löslichkeit des Jods in der Schmelze besonders deutlich in die Erscheinung treten. In Ergänzung der Versuche von Helfenstein mit $PbCl_2$ wurden ferner die Stromausbeuteverhältnisse an der Anode studiert und mit denen an der Kathode verglichen. Anfänglich sind die Chlorverluste erheblich grösser als die Bleiverluste, infolge der Absorption des Chlors durch die Elektrodenkohle. Bei hinreichender Einschränkung dieses Fehlers gilt das Faradaysche Gesetz auch für die Anode. — Das Gesetz von Lorenz

(**38**, 637) über den Zusammenhang zwischen Stromausbeute und Polarisation umfasst die Erscheinungen in erster Annäherung. — Bei der Elektrolyse eines Gemisches von Bleioxyd und Bleichlorid treten an der Kathode keine besondern Verhältnisse auf, dagegen wird an der Anode kein Chlor entwickelt. Mit der Abscheidung von Sauerstoff ist Zerstäuben der Kohle unter gleichzeitiger Bildung von CO_2 verbunden. — Die optische Untersuchung der Metallnebel, die sich bei der Elektrolyse geschmolzener Salze an der Kathode bilden, hat ergeben, dass dieselben als wirkliche Metalllösungen anzusehen sind. *W. Böttger.*

---

53. **Über die Zersetzungsspannung von geschmolzenem Natriumhydroxyd und Bleichlorid** von Julius Friedrich Sacher (Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 385—460. 1901). Zur Feststellung der Produkte der Elektrolyse von geschmolzenem Natriumhydroxyd wurde in dem Temperaturgebiet von 385—563° einerseits die Zersetzungskurve nach Le Blanc, resp. Nernst—Glaser—Bose bestimmt, anderseits der zeitliche Verlauf der Polarisationsentladung verfolgt. Die nach beiden Methoden erhaltenen Ergebnisse lassen erkennen, dass an der Kathode wie an der Anode zwei verschiedene Ionenarten entladen werden. An der Kathode um 390° bei 1·16 Volt Wasserstoffion bei 2·06 Volt Natriumion, an der Anode bei 0·11 Volt vermutlich O'', bei 1·31 Volt OH'. Die Auffassung, dass bei niedrigern Potentialen O'', bezw. $H^{\cdot}$ entladen werden, wird durch die Beobachtung gestützt, dass die entsprechenden Erscheinungen mit fortschreitender Entwässerung des Natriumhydroxyds undeutlicher werden, da in der wasserfreien Schmelze von $NaOH$ infolge der Dissociation in $Na^{\cdot}$, $H^{\cdot}$ und O'' der Gehalt an O'' wahrscheinlich ausserordentlich klein ist. — Bei den entsprechenden Vorversuchen hat sich herausgestellt, dass passives Eisen das geeignetste Elektrodenmaterial für diese Zwecke ist. Platin- und besonders Silberelektroden werden bei Zutritt von Luft nicht unerheblich angegriffen.

Die Untersuchung des Bleichlorids (575—694°) wurde nach denselben Methoden ausgeführt; besonderes Gewicht wurde auf die Verfolgung des Einflusses der Trennung der Elektrodenräume auf den Verlauf der Zersetzungskurven und Polarisationsentladung gelegt. Es stellte sich dabei heraus, dass der niedrigere der beiden Punkte um so undeutlicher wird, je vollkommener die Elektrodenräume getrennt sind, während der höhere, bei 1·2 Volt gelegene kathodische Zersetzungspunkt nicht abgeschwächt wird. Diesen Tatbestand, dass der erste Zersetzungspunkt zurücktritt, führt den Verf. zu der Auffassung — welche von der Ansicht Garrards (**39**, 115) abweicht —, dass derselbe durch die bei nicht hinreichender Trennung der Elektrodenräume in die Erscheinung tretende Depolarisation an der Anode (durch hinzutretenden Metalldampf) hervorgerufen wird. Der höhere Zersetzungspunkt wird als der reversible, der Reaktion: $PbCl_2 \rightleftarrows Pb + Cl_2$ entsprechende, angesehen. *W. Böttger.*

---

54. **Alkoholhaltige Chromihalogenverbindungen** von J. Koppel (Zeitschr. f. anorg. Chem. **28**, 461—473. 1901). Aus der dunkelbraunroten Lösung von Chrom in alkoholischer Salzsäure hat der Verf. ein rotes Salz von der Zusammensetzung: $CrCl_3 3 C_2H_5OH$ gewonnen. Das Salz ist an trockner Luft beständig, während es bei Zutritt von Feuchtigkeit rasch in das grüne Hexahydrat übergeht. Die roten alkoholischen Lösungen werden mit der Zeit grün; damit ist eine erhebliche Zu-

nahme der Leitfähigkeit verbunden. In verdünnten Lösungen erfolgt der Vorgang, dessen Natur noch nicht sicher ermittelt ist, rascher als in konzentriertern. Ausser dieser Veränderung, die durch Einleiten von Chlorwasserstoff wieder rückgängig gemacht werden kann, findet auch durch Erhitzen der Lösung zum Sieden ein Übergang der Farbe von grün in rot statt. Anscheinend ist damit aber keine Umkehrung des mit der gegensätzlichen Veränderung der Farbe stattfindenden Vorganges durch Einleiten von *HCl* bei konstanter Temperatur verbunden, da die Leitfähigkeit pro Grad Temperaturerhöhung ziemlich genau um 2% zunimmt. Beim Abkühlen wird die Lösung wieder grün, und die Leitfähigkeit nimmt ab. Das entsprechende Bromid konnte nicht ohne Beimengung erhalten werden; es liess sich nur sicher feststellen, dass das Verhältnis *Cr* : *Br* in Verbindungsgewichten 1 : 3 ist.

Im Anschluss an die Beobachtung, dass Chrom beim Auflösen in wässriger Salzsäure Chromosalze, beim Auflösen in alkoholischer Salzsäure dagegen Chromichlorid gibt (was der Verf. auf die Unlöslichkeit des Chromochlorids in alkoholischer Salzsäure zurückführt), wirft der Verf. die Frage auf, ob es statthaft sei, allgemein den Satz auszusprechen, dass bei der Lösung von Metallen in Säuren diejenige Oxydationsstufe nicht gebildet wird, welche eine in dem betreffenden Lösungsmittel unlösliche Verbindung bildet, und lässt die Beantwortung zweifelhaft. (Der Ref. würde, ohne dass er dies jedoch nicht als eine uneingeschränkt geltende Regel hinstellen möchte, gerade das Gegenteil erwarten, da das Entfernen des Reaktionsproduktes, des gebildeten Ions, eine Bedingung für den weitern Verlauf der Reaktion ist. Für das Potential des Metalles gegen die entsprechende Lösung trifft dies jedenfalls zu, doch ist die Frage, wie weit dies die Ausbeute an einer bestimmten Oxydationsstufe beeinflusst, viel schwieriger zu beantworten, da dafür noch andere Umstände, wie die Geschwindigkeit der Ausfällung, Verhinderung der Auflösung durch Bildung eines Überzugs auf dem Metall u. a. m. in Betracht kommen.) *W. Böttger.*

---

55. **Über die Hydroxyde von Zink und Blei** von W. Herz (Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 474—476. 1901). Es wurde festgestellt, dass Zinkhydroxyd nach Trocknen im Vakuumexsikkator und Erwärmen auf 60—70° eine rund sechsmal so grosse Menge Kalilauge zur Auflösung braucht wie frisch gefälltes, nämlich auf 1 Mol $Zn^{\cdot\cdot}$ 35·8 Mole OH'. Getrocknetes Bleihydroxyd verhält sich dagegen wie frisch bereitetes. (Der Ansicht des Verf., dass hiermit beim Zinkhydroxyd ein Fall von Allotropie konstatiert sei, kann der Ref. allerdings nicht beistimmen.) *W. Böttger.*

---

56. **Physikalisch-chemische Studien an wässrigen Ammoniaklösungen** von Fr. Goldschmidt (Zeitschr. f. anorg. Chem. 28, 97—139. 1901). Der erste Teil der Arbeit ist der Aufklärung der Dissociations- und Hydratationsverhältnisse des Ammoniaks in wässriger Lösung gewidmet, und zwar wird der Versuch gemacht, die Hydratationskonstante durch Feststellung des Einflusses der Änderung der aktiven Menge des Wassers auf die Konzentration des nicht hydratisierten Ammoniaks und des Ammoniumions zu ermitteln, zwischen den in Betracht kommenden Konzentrationen, der Hydratations- (k), der wahren Henryschen (l) und

der scheinbaren Dissociationskonstante (c) besteht nach dem Verf. die Beziehung: $\frac{k + H_2O}{k} = \frac{NH_4^{\cdot 2}}{l.cNH_3}$. l und c heben sich heraus, wenn dieser Ausdruck durch einen entsprechenden dividiert wird, der für ein System gilt, in welchem die aktive Menge des Wassers durch Auflösen von Harnstoff variiert wird. Die Änderung der aktiven Menge des Wassers wird der Veränderung der Molenzahl im Liter, als Mass der Konzentration des Ammoniumions wurde die Leitfähigkeit angesehen und der Partialdruck des Ammoniaks wurde nach der Methode von Gahl—Gaus bestimmt. — Die Versuche beziehen sich auf 0·553-, 0·820- und 1·106-normale Ammoniak-, resp. gleichzeitig 1-, bezw. 1·5-normale Harnstofflösungen. Die Verwertung der experimentellen Ergebnisse führt zu negativen Konstanten, die, wie der Verf. selbst hervorhebt, natürlich keinen Sinn haben. Der Ref. möchte hierzu bemerken, dass für die Aufklärung der interessanten (?) Ergebnisse mehrere vereinfachende Annahmen und auch formale Fehler verantwortlich zu machen sind, deren eingehende Darlegung hier wegen Raummangels unterbleiben muss.

Der zweite Teil ist der Erklärung des abnormen Verlaufs der Kurven der spezifischen Leitfähigkeit wässriger Ammoniaklösungen gewidmet, die der Verf. in der Bewährung der Annahme gefunden zu haben glaubt, dass die bekannte Herabdrückung der Leitfähigkeit durch Nichtelektrolyte in einer Verminderung der Wanderungsgeschwindigkeit der vorhandenen Ionen besteht. Für die Richtigkeit dieser Annahme scheint die experimentell festgestellte angenäherte Gleichheit der prozentischen Zunahme der innern Reibung einer Lösung und der prozentischen Verminderung der Leitfähigkeit durch ein Mol Ammoniak zu sprechen. Die Beeinflussung der Leitfähigkeit durch Ammoniak (rund 1—12-norm.) hat der Verf. für 0·1 und 0·02-norm. Lösungen von $NaCl$, KNO_3, Na_2SO_4 und $LiCl$ untersucht. Es wurde gefunden, dass die Erniedrigung für jedes Salz der Ammoniakkonzentration ziemlich genau proportional erfolgt und für ein Mol NH_3 zwischen 2 und 3% beträgt; dabei ist die Annahme gemacht, dass die Beeinflussung der Leitfähigkeit nur vom Ammoniak ausgeht und nur das Salz betrifft. Wegen der Einzelheiten über das unterschiedliche Verhalten der einzelnen Salze sei auf das Original verwiesen. Ausser den genannten Salzen hat der Verf. noch die Änderung der Leitfähigkeit von Lösungen von NH_4Cl, $N(CH_3)H_3Cl$, $N(CH_3)_2N_2Cl$ und von einigen Salzen anderer Basen durch Zusatz von Ammoniak studiert. Bei Berücksichtigung der isohydrischen Beeinflussung ergibt sich, dass $NH_4^{\cdot}$-Ion in gleicher Weise wie die Alkalikationen beeinflusst wird. Die Salze der organischen Basen nähern sich in ihrem Verhalten dem Ammoniumchlorid. *W. Böttger.*

---

57. **Die Absorption. Die Einwirkung von höhern Temperaturen auf das Gewebe des Hydrogels der Kieselsäure.** 7. Abhandlung von J. M. van Bemmelen (Zeitschr. f. anorg. Chem. **30**, 265—290. 1902). Die folgende Untersuchung betrifft die Frage, ob das Zerstören des Absorptionsvermögens des Hydrogels der Kieselsäure durch Glühen mit dem Verschwinden der Hohlräume durch Zusammenziehen des Gewebes zusammenhängt oder damit, dass die Wände nicht allein kein Wasser mehr absorbieren, sondern auch für Flüssigkeiten undurchdringlich geworden sind. Es hat sich herausgestellt, dass durch das Glühen das Absorptionsvermögen der Gewebesubstanz allmählich aufgehoben wird. Ausserdem zieht sich das Gewebe derart zusammen, dass die Hohlräume allmählich ver-

schwinden. Dabei wird das Absorptionsvermögen, wodurch diese Höhlen Wasserdampf anziehen, zu gleicher Zeit aufgehoben. In gewissen Fällen können wahrscheinlich Hohlräume in geringer Menge zeitlich bestehen bleiben, und durch die undurchdringlich gewordenen Wände des Gewebes kann der Zutritt des Wassers abgeschlossen werden. Nach der mikroskopischen Untersuchung durch Bütschli wird die Struktur des Gewebes durch Glühen gröber; es entstehen sphärolitische Gebilde und Strukturen, die dem Gel ursprünglich fehlen und mit den in den Opalen beobachteten Strukturen übereinstimmen.

Die für die Entscheidung der obigen Frage angestellten Bestimmungen der Änderung des spezifischen Gewichts haben ergeben, dass dasjenige der die Wände des Gewebes bildenden Substanz, nachdem der Umschlag im Punkte 0 der Entwässerungskurven stattgefunden hat, grösser ist als 2·2 und ungefähr 2·5—3·0 beträgt. Dies ist vermutlich als ein Zeichen für die Bildung einer festen Lösung zwischen Gewebe und Wasser anzusehen. Nach dem Glühen, wobei diese Eigenschaft verloren geht, beträgt das spezifische Gewicht 2·2. *W. Böttger.*

---

58. **Die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff** von Adolf Eckstädt (Ztschr. f. anorgan. Chem. 29, 51—94. 1901). Die Untersuchung, die die Ermittlung der Rolle der einzelnen daran beteiligten Stoffe, ferner von HNO_2, gelöstem O, NO, NO_2, J_3', $H^{\cdot}$ und von gewissen Kationen besonders mit Rücksicht auf ihre etwaige katalytische Wirkung zum Gegenstande hat, wurde nicht unerheblich dadurch erschwert, dass Verunreinigung der Luft durch Staub und die Beschaffenheit der Wände der verwendeten Gefässe namentlich Risse den zeitlichen Verlauf in ziemlich unkontrollierbarer Weise beeinflussen. Die Untersuchung, deren Einzelheiten hier wegen der Komplikationen infolge der Oxydation der Reduktionsprodukte der HNO_3 durch Luftsauerstoff nicht Platz finden können, erstreckt sich 1. auf die Reaktion zwischen salpetriger Säure und Jodwasserstoff, für die keine ausgeprägte Reaktionsordnung ermittelt werden konnte, 2. auf die Reaktion zwischen Salpetersäure und Jodwasserstoff, wobei ebenfalls kein einfacher, den bekannten Gesetzen entsprechender Verlauf festzustellen war, und 3. auf die Reaktion zwischen Salpetersäure, salpetriger Säure und Jodwasserstoff. Bei der letztern ergibt sich eine der Konzentrationsvermehrung des H-Ions entsprechende Vergrösserung der Geschwindigkeit zwischen $HNO_3 + HJ$.

Von den verschiedenen Kationen war nur für Ferroion eine sehr erhebliche katalytische Wirkung zu erkennen, die von der Natur des gleichzeitig anwesenden Anions unabhängig zu sein scheint. Mit Bezug hierauf ist besonders zu erwähnen, dass die katalytische Wirkung nicht oder wenigstens nur zu einem kleinen Bruchteile auf eine mit Jodausscheidung verbundene Reaktion zwischen dem (bei der Wechselwirkung zwischen HNO_3, resp. HNO_2 und $Fe^{\cdot\cdot}$ entstandenen) $Fe^{\cdot\cdot\cdot}$ und dem HJ zurückgeführt werden kann. — Als eine interessante Beobachtung ist ferner die Erscheinung hervorzuheben, dass auf die verlangsamende Wirkung von ausgeschiedenem Jod eine stark beschleunigende folgt, sobald die Hälfte oder zwei Drittel des angewendeten Jodwasserstoffs zersetzt ist. Eine befriedigende Erklärung dieser Erscheinung ist noch nicht gelungen, wie auch nicht hinsichtlich der oben erwähnten Wirkung der Risse der Gefässwände. — Schliesslich sei noch erwähnt, dass es dem Verf. nicht gelungen ist, einen Einfluss eines elektrischen Feldes nachzuweisen, hingegen begreiflicherweise eine Wirkung direkter elektrischer Entladungen. *W. Böttger.*

---

59. **Die Löslichkeit des Silberbromids und Silberjodids in Wasser** von F. Kohlrausch und F. Dolezalek (Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. Berlin 1901. 1018—23). Die hier mitgeteilten Resultate konnten nur durch strenge Einhaltung ganz besonderer Vorsichtsmassregeln erzielt werden, wie beispielsweise Verhinderung, resp. Einschränkung der Aufnahme von CO_2 durch das Wasser, Einhaltung konstanter Temperatur innerhalb einer engen Grenze, Ausschaltung der Leitfähigkeit des festen Salzes u. s. w. — Eine an Silberbromid bei 21·1° gegesättigte Lösung ergab eine Zunahme des Leitvermögens des Wassers von $0{\cdot}075 \cdot 10^{-6}$ mit einem mittlern Fehler von 10—12%. Daraus berechnet sich die Löslichkeit zu 0·000107 g-, resp. $0{\cdot}57 \cdot 10^{-6}$ g-Äquivalente im Liter. Mehrere Versuche, den Temperaturkoeffizienten der Löslichkeit wenigstens der Grössenordnung nach zu bestimmen, ergaben eine Zunahme für ein Grad von 3·2, resp. 4·8%. Beim Silberjodid betrug der Zuwachs des Leitvermögens vom Wasser nur $0{\cdot}0020 \cdot 10^{-6}$ mit einem mittlern Fehler von 20%. Die daraus abgeleitete Löslichkeit ist 0·0035 mg, resp. 0·015 g-Äquivalente $\pm 0{\cdot}003 \cdot 10^{-6}$ im Liter. Damit ist eine sehr beachtenswerte Übereinstimmung mit den aus Potentialmessungen entsprechender Kombinationen ermittelten Werten erzielt. Die Versuche wurden bei rotem Lichte gemacht.

W. Böttger.

---

60. **Über den Temperatureinfluss auf das elektrische Leitvermögen von Lösungen, insbesondere auf die Beweglichkeit der einzelnen Ionen in Wasser** von Fr. Kohlrausch (Sitzungsber. der Akad. der Wissensch. zu Berlin 1901, 1026—1033). Für die Ableitung der Temperaturkoeffizienten unendlich verdünnter Lösungen aus Messungen von Déguisne an 0·05, — 0·01, — 0·001 und 0·0001-äquivalent-normalen Lösungen bestand die Schwierigkeit, dass zwischen den Koeffizienten für die beiden verdünntesten Lösungen ein erheblicher Unterschied gefunden wurde. Unter Berücksichtigung der Leitfähigkeit des Wassers und dessen Temperaturkoeffizienten haben sich für unendlich verdünnte Lösungen der erwähnten Stoffe die folgenden Koeffizienten α und β in dem Ausdruck: $k_t = k_{18} [1 + \alpha(t-18) + \beta(t-18)^2]$ berechnet.

	α	β beob.	β ber.		α	β beob.	β ber.
HNO_3	0·0163	$-0{\cdot}0_3016$	−18	K_2SO_4	0·0222	$+0{\cdot}0_3077$	78
HCl	0·0164	$-0{\cdot}0_3015$	−17	$[Pb(NO_3)_2]$	0·0224	$0{\cdot}0_3078$	81
H_2SO_4	0·0165	$-0{\cdot}0_3016$	−16	$BaCl_2$	0·0225	$0{\cdot}0_3083$	83
H_3PO_4	0·0169	$-0{\cdot}0_3001$	−08	$NaCl$	0·0226	$0{\cdot}0_4084$	84
KOH	0·0190	$+0{\cdot}0_3032$	+26	$(SrSO_4)$	0·0228	$0{\cdot}0_3084$	88
KNO_3	0·0210	$+0{\cdot}0_3062$	+58	Na_2SO_4	0·0233	$0{\cdot}0_3097$	96
KJ	0·0212	$+0{\cdot}0_3058$	+62	$MgSO_4$	0·0238	$0{\cdot}0_3095$	104
$AgNO_3$	0·0216	$+0{\cdot}0_3067$	+68	$NaHC_4H_4O_4$	0·0241	$0{\cdot}0_3109$	109
KCl	0·0217	$+0{\cdot}0_3067$	+70	(NaF)	0·0242	$0{\cdot}0_3102$	111
NH_4Cl	0·0219	$+0{\cdot}0_3068$	+73	$(NaC_2H_3O_2)$	0·0242	$0{\cdot}0_3110$	111
$NaNO_3$	0·0220	$+0{\cdot}0_3075$	+75	$NaC_5H_9O_2$	0·0243	$0{\cdot}0_3111$	112
BaN_2O_6	0·0220	$+0{\cdot}0_3075$	+75	Na_2CO_3	0·0262	$+0{\cdot}0_3151$	143
(KF)	0·0222	$+0{\cdot}0_3079$	+78				

Die in der vierten Spalte angegebenen Werte von β sind berechnet, vermöge der Beziehung zwischen den beiden Koeffizienten: $\beta = 0{\cdot}0163(\alpha - 0{\cdot}0174)$. Hinsichtlich dieser Beziehung ist noch von besonderem Interesse, dass sich ange-

näherte Werte auch nach dem Ausdruck: $\beta = 0.0177 \, . (\alpha - 0.0177)$ ergeben: denn aus der Gleichheit der beiden Konstanten folgt, dass bei einer um $^1/_{0.0177} = 56.5^\circ$ unter 18°, also bei —39°, liegenden Temperatur alle Leitvermögen aufhören. Für die daran geknüpfte Vermutung, dies könne bedeuten, dass bei dieser Temperatur die Beweglichkeit des Wassers selbst aufhört — ist bemerkenswert, dass sich die Beobachtungen über die Reibungskonstante des Wassers η sich tatsächlich durch den Ausdruck $\eta = 2.989(t + 38.5)^{-1.40}$ c. g. s. darstellen lassen.

Die Beziehung zwischen α und β gilt übrigens auch mit mehr oder weniger Annäherung für unvollkommen dissociierte Lösungen.

Die Abhandlung enthält ferner die Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeiten der einzelnen Ionen, die nach einem Ausgleichverfahren ermittelt wurden. Bei der Wichtigkeit, die diese Werte haben, sollen sie hier ebenfalls mitgeteilt werden. l_{18} bedeutet die Beweglichkeit bei 18°.

	l_{18}	α	β		l_{18}	α	β
H	318	0.0154	-0.0_3033	F	45.5	0.0232	$+0.0_3094$
OH	174	0.0179	$+0.0_3008$	JO_3	33.9	0.0233	0.0_3096
NO_3	61.8	0.0203	$+0.0_3047$	$C_2H_3O_2$	34	0.0236	0.0_3101
J	66.4	0.0206	0.0_3052	$^1/_2\,Ba$	57	0.0239	0.0_3106
ClO_3	57	0.0207	0.0_3054	$^1/_2\,Cu$	49	0.0240	0.0_3107
Cl	65.4	0.0215	0.0_3067	$^1/_2\,Pb$	61.5	0.0244	0.0_3114
Rb	67.9	0.0217	0.0_3069	Na	43.5	0.0245	0.0_3116
K	64.7	0.0220	0.0_3075	$^1/_2\,Mg$	46.0	0.0255	0.0_3132
NH_4	63.7	0.0223	0.0_3079	$^1/_2\,Zn$	46	0.0256	0.0_3133
$^1/_2\,SO_4$	69	0.0226	0.0_3084	Li	33.4	0.0261	0.0_3142
Ag	54.7	0.0231	0.0_3093	$^1/_2\,CO_3$	70	0.0269	0.0_3155
$^1/_2\,Sr$	53	0.0231	0.0_3093				

Die Brauchbarkeit dieser Zahlen wird durch eine vergleichende Zusammenstellung der aus den Einzelwerten ermittelten Temperaturkoeffizienten von Salzen (die aus den obigen Ionen kombinierbar sind), und von Überführungsverhältnissen mit den für die betreffenden Elektrolyte bestimmten bestätigt.

Es erübrigt noch, eine merkwürdige zahlenmässige Beziehung zwischen den Ionenbeweglichkeiten und den ersten Temperaturkoeffizienten bei den einwertigen Kationen H, Rb, K, NH_4Ag, Na und Li hervorzuheben, wonach also die elektrolytische Beweglichkeit im Wasser durch die Beweglichkeit bei 18° gegeben ist: Es ist nämlich $\alpha - 0.0065 = 0.0683 \left(\frac{1}{l}\right)^{0.3545}$. *W. Böttger.*

---

61. Über die von radioaktiven Substanzen ausgesandte Emanation von Ernst Dorn (Sep. 1900, 15 Seiten). Auf den Inhalt dieser Schrift ist zum Teil schon in der II. Mitteilung von Rutherford und Soddy Bezug genommen. Von den Ergebnissen der Versuche, die mit metallischem Uran, Thoroxyd, radioaktivem Baryumbromid, resp. -chlorid und mit Wismutsubnitrat (Polonium) angestellt wurden, sei indessen noch besonders auf die Beobachtung hingewiesen, dass (wenigstens bei $BaCl_2$) durch Änderung des Feuchtigkeitsgehaltes die Emanation und die aktivierende Wirkung stark verändert wird. Ferner ist die Beobachtung sehr auffällig, dass bei der Elektrolyse einer Lösung von aktivem $BaCl_2$, resp. $BaBr_2$ mit einem Hellesenelement die Anode stärker aktiviert wurde als die Kathode. *W. Böttger.*

---

62. Die Bildung des natürlichen Anhydrits und der Einfluss der Zeit bei chemischen Umsetzungen von J. H. van't Hoff. (Arch néerl. [2] **6**, 471. 1902). Für das in Rede stehende Problem sind die geologischen Befunde in rein chemischer Beziehung von Interesse, da in diesem Falle die Einstellung des Gleichgewichts mit grosser Langsamkeit erfolgt, wodurch die auch aus mehrjährigen Beobachtungen abgeleiteten Schlüsse über die Beständigkeit des einen oder des andern Gebildes irrtümlich ausfallen können.

Aus diesem Grunde versagten auch die bisherigen Methoden zur Auffindung des Umwandlungspunktes des Dihydrats in das Halbhydrat. Dagegen ergab sich, dass der Siedepunkt eines Gemisches von 20 g Wasser und 10 g Gips bei Zusatz von *NaCl* regelmässig zunimmt, bis die Umwandlungstemperatur 101·45 (bei 758·8 mm Barometerdruck) erreicht ist; weiterer Zusatz von Salz erhöht den Siedepunkt nicht weiter in Anbetracht der Tatsache, dass das Dihydrat Wasserdampf von dem betreffenden Drucke bildet. Bei den Temperaturen 82·75, resp. 77·1° beträgt der Druck des gebildeten Wasserdampfes 319·8 resp., 238·4 mm. — Tensimetrisch liess sich der Druck auch bei niedern Temperaturen nach Befeuchten mit einer Lösung von $MgCl_2$ bestimmen, und zwar zu 9·1, resp. 4·99 mm bei 25, resp. 17°. Zwischen den nach der bekannten Formel berechneten und den experimentell bestimmten Drucken besteht gute Übereinstimmung. Schliesslich gelang auch die Bewährung der Folgerung, dass die Umwandlung oberhalb 107·2° unter Bildung von flüssigem Wasser erfolgt, weshalb jener Punkt auch als Schmelzpunkt bezeichnet werden kann.

Die Bildung des Anhydrits, die an einem feine Nadeln bildenden Präparat studiert wurde, erfolgt bei tieferer Temperatur als der Übergang in das Halbhydrat. Nach den Druckmessungen liegt derselbe bei 95°. Dilatometrisch liess sich das Ergebnis nicht verifizieren, da die eingeleitete Umwandlung auch bei 90° nicht rückgängig verlief, was jedoch mit der Bildung von unlöslichem Anhydrit zusammenhängt.

Die aus dem beschriebenen Tatbestand abgeleitete Folgerung, dass das Halbhydrat instabil sein und freiwillig in das Dihydrat und das Anhydrit zerfallen muss, liess sich ebenfalls dilatometrisch bestätigen. Der dritte Umwandlungspunkt: Halbhydrat-Anhydrit ergibt sich rechnerisch nach der Beziehung von Ostwald zu 47°.

Nach den Befunden lässt sich also sagen, dass die Bildung des natürlichen Anhydrits, der dem löslichen Anhydrit gegenüber stabil ist, nicht, wie bisher geglaubt wurde, besonders hoch liegt, sondern bereits unterhalb 100°. Bei Anwendung einer Lösung von Natriumchlorid an Stelle von Wasser ergab sich die Umwandlungstemperatur bei 30°.

Am Schlusse dieser Abhandlung macht der Verf. auf eine interessante und wichtige Beziehung aufmerksam, die zwischen dem Auftreten von Verzögerungserscheinungen und der Zusammensetzung eines Stoffes bestehen. Während Salze, deren Lösungen einwertige Ionen enthalten, nur schwierig Übersättigungen zeigen, traten dieselben häufig auf, wenn das eine Ion zweiwertig ist, sie treten in hartnäckiger Weise hervor, wenn beide Ionen zwei- oder das eine ein-, und das andere dreiwertig ist. Wegen der Erörterung dieser Verhältnisse besonders mit Rücksicht darauf, dass die Beachtung dieser Erfahrung für das Studium derartiger Fragen von Bedeutung ist, muss auf das Original verwiesen werden. *W. Böttger.*

Experimentelle Prüfung der thermodynamischen Beziehung zwischen der Lösungswärme und der Änderung der Löslichkeit mit der Temperatur im Falle dissociierter Substanzen.

Von

A. A. Noyes und **G. V. Sammet.**

Inhalt:

1. Thermodynamische Ausdrücke für die Lösungswärme.

Im Verlauf der letzten Jahre fand zwischen van Laar[1]) und Noyes[2]) eine Kontroverse statt bezüglich der korrekten Form der thermodynamischen Relation zwischen der Lösungswärme dissociierter Substanzen und den Veränderungen ihrer Löslichkeit und Dissociation mit der Temperatur. Von van Laar wurde die Behauptung aufgestellt, dass die von van't Hoff[3]) ursprünglich gegebene Formel unrichtig und durch eine von ihm selbst abgeleitete zu ersetzen wäre. Noyes versuchte anderseits die Richtigkeit der ursprünglichen van't Hoffschen Formel nachzuweisen. Die van't Hoffsche Formel ist:

$$\frac{L}{RT^2} = i\,\frac{d\log iS}{dT}, \tag{1}$$

die, wie bei einer andern Gelegenheit gezeigt wurde[4]), der folgenden äquivalent ist:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{\nu + (n-\nu)\alpha}{\nu - (\nu-1)\alpha}\cdot\frac{d\log S}{dT} + \frac{(n-1)\alpha(1-\alpha)}{\nu - (\nu-1)\alpha}\,\frac{d\log K}{dT}. \tag{2}$$

[1]) Diese Zeitschr. **17**, 545 (1895); **25**, 82 (1898); **27**, 337 (1898); **29**, 159 (1899). **35**, 11 (1900); **36**, 222 (1901).

[2]) Diese Zeitschr. **26**, 699 (1898); **28**, 431 (1899).

[3]) Diese Zeitschr. **17**, 147. 546 (1895).

[4]) Noyes, Diese Zeitschr. **26**, 704 (1898).

In diesen Ausdrücken ist L die molare Lösungswärme, S die Löslichkeit, i der van't Hoffsche Koeffizient, α der Dissociationsgrad, K die Konstante des empirischen Verdünnungsgesetzes $\left[K = \frac{(\alpha s)^{\nu}}{(1-\alpha)s}\right]$, in welchem auch der Exponent ν vorkommt, und n die Anzahl der Ionen, in die jedes Molekül des Elektrolyten bei der Dissociation zerfällt. Im Falle eines zweiionigen Elektrolyten, der dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht, wird $n = \nu = 2$, und der letztere Ausdruck (2) wird:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{2}{2-\alpha} \frac{d\log S}{dT} + \frac{\alpha(1-\alpha)}{2-\alpha} \frac{d\log K}{dT}. \quad (3)$$

Van Laars allgemeine Formel ist:

$$\frac{L_s}{RT^2} = \frac{\nu}{\nu - (\nu - 1)\alpha} \frac{d\log S}{dT}, \quad (4)$$

die, falls $\nu = 2$ ist, die Form annimmt:

$$\frac{L_s}{RT^2} = \frac{2}{2-\alpha} \frac{d\log S}{dT}. \quad (5)$$

Die Gleichungen (3) und (5) unterscheiden sich voneinander dadurch, das in der letztern das Glied mit $d\log K$ fehlt; die allgemeinen Gleichungen (2) und (4) unterscheiden sich erstens durch das Fehlen in (4) eines ähnlichen $d\log K$ enthaltenden Gliedes; ausserdem enthält aber die Gleichung (2) im ersten Term des zweiten Gliedes die Grösse $(n-\nu)\alpha$, die in Gleichung (4) nicht vorkommt. Im Falle eines dem theoretischen Verdünnungsgesetze gehorchenden Elektrolyten (d. h. wenn $n = \nu$ ist) verschwindet aber diese Grösse auch aus Gleichung (2).

Die stattgefundene Diskussion war hauptsächlich durch den Umstand verursacht, dass keiner der Autoren anfangs erkannte, dass die in den beiden Formelnpaaren vorkommenden Lösungswärmen in Wirklichkeit verschiedene Grössen sind, und dass diese Verschiedenheit zur Erklärung des zwischen diesen Formeln bestehenden Hauptunterschiedes vollständig hinreicht. Das L in der van't Hoffschen Formel stellt die „totale"[1]) oder „integrale"[2]) Lösungswärme dar, d. h. die Wärmemenge, welche absorbiert wird, wenn ein Mol der Substanz in derjenigen Menge des reinen Lösungsmittels gelöst wird, die zur Bildung einer gesättigten Lösung gerade ausreicht. Das L_s in van Laars Formel dagegen ist die „letzte" Lösungswärme, d. h. die Wärmemenge, welche

[1]) van Laar gebraucht den Ausdruck „totale Lösungswärme" in einem ganz andern Sinne, ein Umstand, der zur Verlängerung des Missverständnisses etwas beigetragen hat.

[2]) van Deventer und van de Stadt, Diese Zeitschr. **9**, **45** (1892).

absorbiert wird, wenn ein Mol der Substanz in einer unendlich grossen Menge der gesättigten Lösung gelöst wird. Diese beiden Wärmemengen unterscheiden sich voneinander, wie man leicht sieht, durch den Wärmeeffekt, der die Verdünnung einer unendlich grossen Menge der gesättigten Lösung durch diejenige Menge des reinen Lösungsmittels, in der ein Mol der Substanz löslich ist, begleitet. Diese Verdünnungswärme ist im Falle einer Substanz, deren osmotischer Druck den Gesetzen idealer Gase folgt, nur durch die Änderung der Dissociation der gelösten Substanz mit der Verdünnung verursacht; und es kann leicht gezeigt werden, dass diese Verdünnungswärme (nach erfolgter Division durch RT^2) dem letzten Gliede in der Gleichung (2) gleich ist. Stellt nämlich $(-dS)$ die Konzentrationsänderung dar, welche auf Zusatz derjenigen Menge des Lösungsmittels, in der ein Mol der Substanz löslich ist, eintritt, und $\frac{d\alpha}{dS}$ die Änderung der Dissociation mit der Konzentration, so ist die wirklich stattgefundene Änderung des Dissociationsgrades $(d\alpha)$ der vorhandenen Moleküle, $d\alpha = -\frac{d\alpha}{dS}dS$.

Die Gesamtzahl der Moleküle in Lösung ist aber $\frac{S}{dS}$, da Zusatz eines Moles zur Lösung ihre ursprüngliche molare Konzentration S um dS vergrössern würde. Die Zahl der Mole, die Dissociation erleiden, ist daher: $-S\frac{d\alpha}{dS}$; und, wenn die molare Dissociationswärme Q ist, so ist die Verdünnungswärme $= -QS\frac{d\alpha}{dS}$. Berücksichtigt man nun, dass[1]):

$$Q = RT^2\frac{n-1}{\nu-1}\frac{d\log K}{dT}, \tag{6}$$

und dass durch Differentiation von:

$$K = \frac{(\alpha S)^\nu}{(1-\alpha)S}$$

gefunden wird: $\frac{d\alpha}{dS} = -\frac{1}{S}\frac{(\nu-1)\alpha(1-\alpha)}{\nu-(\nu-1)\alpha}$,

so ergibt sich für die Verdünnungswärme der Wert:

$$-QS\frac{d\alpha}{dS} = RT^2\frac{(n-1)\alpha(1-\alpha)}{\nu-(\nu-1)\alpha}\frac{d\log K}{dT}, \tag{7}$$

der mit dem letzten Gliede der Gleichung (2), nach erfolgter Multiplikation desselben mit RT^2, identisch ist. Den korrekten Ausdruck für die „letzte" Lösungswärme findet man durch Subtraktion der durch (6) gegebenen Verdünnungswärme von der totalen Lösungswärme in (2) zu

[1]) Diese Zeitschr. 28, 434 (1899).

$$\frac{L_s}{RT^2} = \frac{\nu + (n - \nu)\alpha}{\nu - (\nu - 1)\alpha} \cdot \frac{d \log S}{dT}. \tag{8}$$

Diese Gleichung ist mit der van Laarschen Gleichung (4) bis auf die Grösse $(n - \nu)\alpha$ identisch; diese letztere verschwindet aber im Falle eines dem theoretischen Verdünnungsgesetz folgenden Elektrolyten. Für das Ziel, das wir uns in dieser Untersuchung gesteckt haben, ist es unnötig, auf die Ursache dieser kleinen Abweichung einzugehen, umsomehr als die Einfachheit und Selbstverständlichkeit aller bei der Ableitung der van't Hoffschen Formel[1]) gemachten Schritte unserer Meinung nach, keinen Zweifel über ihre Richtigkeit bestehen lässt. Wir glauben, dass die obigen Betrachtungen die Hauptursache des Unterschiedes zwischen den Formeln von van't Hoff und van Laar klar gelegt haben, und hoffen, dass dadurch die bestehenden Meinungsunterschiede zum Verschwinden gebracht werden mögen.

2. Plan der Untersuchung.

Diese Untersuchung wurde zu dem Zwecke unternommen, die van't Hoffsche Formel (Gleichungen (1) und (2)) durch Anwendung auf Elektrolyte von verschiedenem Typus auf ihre Richtigkeit zu prüfen. Zwei solche Elektrolyte wurden studiert — eine Säure (Orthonitrobenzoesäure), die in ihrer gesättigten Lösung bis zu etwa 34% dissociiert ist und dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetz gehorcht, und ein Salz (Kaliumperchlorat), dessen Dissociation etwa 80% beträgt, und das dem genannten Gesetz nicht Folge leistet. Jede der beiden Substanzen ist nur mässig löslich (0·037, resp. 0·12 Mole pro Liter), eine Bedingung, die notwendigerweise erfüllt werden muss, da die Ableitung der van't Hoffschen Formel die Gültigkeit der Gleichung $PV = NRT$ voraussetzt.

Zur Prüfung der Formeln wurden drei verschiedene Arten von Bestimmungen ausgeführt: erstens, kalorimetrische Messungen der Lösungswärme bei einer bestimmten Temperatur (20°); zweitens, Löslichkeitsbestimmungen bei drei oder mehr Temperaturen (10, 20 und 30°), aus denen der Temperaturkoeffizient der Löslichkeit bei 20° abgeleitet wurde; und drittens, Leitfähigkeitsmessungen bei den drei Temperaturen mit den gesättigten und anders konzentrierten Lösungen, woraus der Dissociationsgrad und sein Temperaturkoeffizient sich ermitteln liessen. Zuerst werden die Darstellung der Substanzen in reinem Zustande und die Verfahren zum Nachweis ihrer Reinheit beschrieben; darauf werden die drei Messungsreihen in der Reihenfolge, in der sie soeben ge-

[1]) Diese Zeitschr. **26**, 702 (1898).

nannt wurden, ausführlich beschrieben; und endlich werden die berechneten und direkt bestimmten Lösungswärmen miteinander verglichen und aus dem Vergleich Schlüsse gezogen.

Eine ähnliche Untersuchung wurde bereits von van Maarseveen auf Anregung von Goldschmidt[1]) durchgeführt, und die erhaltenen Resultate spielten eine wichtige Rolle in den Diskussionen zwischen van Laar und Noyes. Es ist jedoch sehr zweifelhaft, ob die Resultate genau genug sind, um die ihnen zugeschriebene Bedeutung zu verdienen. In der Veröffentlichung wird nicht gezeigt, dass die möglichen systematischen Fehlerquellen eliminiert wurden, und in mehrern Fällen sind sogar die zufälligen Fehler beträchtlich[2]).

3. Darstellung und Reinheit der Substanzen.

Das gebrauchte Kaliumperchlorat wurde aus dem käuflichen Produkt durch fünf aufeinanderfolgende Kristallisationen dargestellt. Durch Einwirkenlassen des Zink—Kupferpaares auf die Lösung und darauffolgendes Versetzen mit Silbernitrat liess sich nachweisen, dass das ursprüngliche Produkt etwas Chlorat enthielt, dass dasselbe aber nach der vierten Kristallisation vollständig verschwunden war. Dass keine, die Resultate dieser Untersuchung fälschende Verunreinigung vorhanden war, wurde dadurch bewiesen, dass eine bestimmte Salzmenge nacheinander mit verschiedenen Wassermengen behandelt wurde und die Konzentrationen der erhaltenen Lösungen als identisch nachgewiesen wurden.

Die verwendete o-Nitrobenzoesäure wurde durch Reinigung käuflicher Produkte dargestellt, die von zwei verschiedenen Firmen (Kahlbaum und Schuchardt) bezogen wurden. Die Produkte wurden während der ganzen Arbeit voneinander getrennt gehalten und alle Messungen an jedem derselben ausgeführt. Die Reinigung wurde in jedem Falle durch dreimaliges Umkristallisieren des aus 250 g Säure dargestellten Baryumsalzes aus Wasser durch freiwilliges Abdunsten derselben bewirkt; bei der ersten Kristallisation schied sich eine dicke, teigige Kristallmasse in grössern Mengen aus und wurde entfernt; darauffolgend schied sich das reine Orthosalz in grossen, durchsichtigen Prismen ab. Aus dem Salze wurde die Säure durch konzentrierte Salzsäure in Freiheit gesetzt und durch wiederholtes Suspendieren in kaltem

[1]) Diese Zeitschr. **25**, 91 (1898).

[2]) Beispielsweise beträgt bei den Versuchen mit Silberacetat und Isobutyrat der „wahrscheinliche Fehler" von $\frac{d \log S}{dT}$ allein schon 0·7—0·8 %.

Wasser so lange gewaschen, bis Silbernitrat keine Trübung verursachte. Die Schmelzpunkte der gereinigten Produkte wurden in einem Apparate bestimmt, der aus zwei ineinander gesteckten Reagensgläsern bestand (so dass sich zwischen den beiden ein Luftbad bildete), die von einem grössern, siedendes Xylol und dessen Dampf (bei 140°) enthaltenden Rohr umgeben waren. Etwa 12 g der Säure wurden im innersten Rohr zum Schmelzen gebracht, ein Rührer und ein Thermometer, das auf 0·01° abgelesen werden konnte, eingeführt, und die Temperaturablesungen gemacht vom Augenblicke an, wo die Säure zu kristallisieren begann bis zur Zeit, wo die Masse so dick wurde, dass das Umrühren unmöglich war. Die Änderung des Schmelzpunktes während des Erstarrens war Null im Falle der gereinigten Kahlbaumschen Säure und 0·05° bei der gereinigten Schuchardtschen Säure; die Maximalwerte (für den herausragenden Faden und den Fehler des Thermometers korrigiert) waren 146·33, resp. 146·27° für die beiden Säuren. Die elektrische Leitfähigkeit, die Löslichkeit und die Lösungswärme waren für die beiden gereinigten Säuren ebenfalls wesentlich gleich, wie durch die in den folgenden Paragraphen mitgeteilten Resultate gezeigt wird. Die aus den Leitfähigkeiten berechneten Dissociationskonstanten stimmen zwar nicht vollständig, aber doch recht befriedigend überein, wenn man den hohen Dissociationsgrad der Säure in Rücksicht zieht (siehe § 6). Die durch successive Behandlung einer bestimmten Säuremenge mit verschiedenen Wassermengen erhaltenen Löslichkeitswerte waren identisch. Endlich soll noch erwähnt werden, dass die Titration der Säure mit einer Baryumhydroxydlösung, die gegen Salzsäure eingestellt wurde (deren Gehalt gravimetrisch bestimmt worden war), Resultate gab, die mit der Theorie bis auf 0·03 % übereinstimmten.

Alle diese Tatsachen zeigen, dass die gebrauchten Säuren keine Verunreinigung in irgend wie in Betracht kommender Menge enthielten.

4. Bestimmungen der Lösungswärme.

Das für diese Bestimmungen verwendete Kalorimeter bestand aus einem bedeckten Silbergefäss von 15 cm Höhe, 11 cm Durchmesser und einer Kapazität von ungefähr einem Liter. Das Gefäss war mit Gold dick überzogen und auf der Innen- sowohl wie auf der Aussenseite schön poliert; es befand sich von Vulkanitstützen getragen im Innern eines zugedeckten polierten, mit Nickel überzogenen Kupfergefässes, welches, seinerseits, auf ähnliche Weise unterstützt, sich in einem grossen doppelwandigen Kupfercylinder befand; dieser war mit Wasser gefüllt, welches einige Zeit vor der Ausführung der Messungen auf jede gewünschte

Temperatur gebracht werden konnte. Dieses Wasserbad umgab das Kalorimeter unten am Boden sowohl wie an den Seiten und war mit mehrern Schichten dicken Filzes allseitig umhüllt, so dass äussere Einflüsse vollständig ausgeschlossen waren. Im Kalorimeter befand sich ein mit einem Goldüberzug versehener, aus Messing verfertigter Propeller, der oben eine Vulkanitwelle trug und von einem elektrischen Motor betrieben wurde; ein Beckmannsches Thermometer wurde in das Kalorimeter eingesetzt, dessen oberer Teil durch leises Aufklopfen des Klöppels einer elektrischen Glocke stets in Erschütterung gehalten wurde. Ausserdem befanden sich gerade unterhalb des Deckels des Kalorimeters und oberhalb der Wasserfläche zwei glockenförmige kleine Glasgefässe, die oben Ansätze in Form von schmalen Röhrchen trugen, welche oben durch die Filzdecke des äussern Cylinders hindurchgingen. Diese Glocken dienten dazu, die fein pulverisierte Substanz, deren Lösungswärme zu bestimmen war, aufzunehmen. Nachdem jede der Glocken in umgekehrter Lage mit der Substanz gefüllt worden war, verschloss man ihre untern Öffnungen mittels mit Paraffin befestigter Platinscheiben. In jede Glocke passte ein kreisrunder Glasstempel hinein, dessen Stiel durch das vertikal angesetzte Röhrchen hindurchging; durch diese Vorrichtung konnte man die Substanz aus den Glocken herausdrücken und in das Kalorimeter fallen lassen, sobald die Temperatur des Wassers konstant geworden ist, ohne das Kalorimeter öffnen zu müssen. Die Skala des Beckmannschen Thermometers wurde mit der eines Normalthermometers verglichen und um bloss 0·3 Prozent grösser als dieselbe gefunden.

Bei der Bestimmung der Lösungswärme der *o*-Nitrobenzoesäure, die eine Temperaturerniedrigung von bloss etwa 0·2° hervorbringt, wurde die Temperatur des äussern Wasserbades um 0·6—0·8° niedriger gehalten als die des Wassers im Kalorimeter; eine lange Reihe von Versuchen hatte uns nämlich gezeigt, dass, wenn diese Temperaturdifferenz 0·3—0·9° betrug, die Temperatur des Kalorimeters während einer langer Zeit bis auf 0·001° konstant blieb, da die unter diesen Umständen ausgestrahlte Wärme durch die durch das Rühren erzeugte gerade kompensiert wurde. Die Glasglocken füllte man mit etwa 10 g der Säure, welche Menge etwa anderthalbmal grösser war als die zur Sättigung des Kalorimeterwassers notwendige. Nachdem diese Glocken eingeführt worden waren, wurde das Kalorimeter zugedeckt und der Rührer in Gang gesetzt. Man wartete, bis die Temperatur konstant wurde und während wenigstens 15 Minuten konstant blieb, drückte dann den Stempel in einer der Glocken herunter und liess auf diese Weise ihren Inhalt ins Wasser

fallen. Nach Verlauf einer Minute wiederholte man dasselbe mit dem Inhalt der zweiten Glocke. Dieses Verfahren zur Einführung der Substanz wurde gewählt, um die Lösung so nahe zum Sättigungszustand wie möglich zu bringen. Während die Auflösung der Säure vor sich ging, machte man aller 15 Sekunden Temperaturablesungen, bis vier aufeinanderfolgende Ablesungen innerhalb 0·001° übereinstimmten; dazu waren gewöhnlich fünf Minuten erforderlich. Darauf entnahm man der Lösung mittels einer Pipette 100 ccm und unterwarf sie der Analyse. In der ersten Hälfte der Versuche wurde die entnommene Portion sofort durch ein Faltenfilter filtriert; in der zweiten wurde die Portion während der Entnahme selbst auf folgende Weise filtriert: bevor die Flüssigkeit in die Pipette gelangte, hatte sie ein kleines gehärtetes Filter zu passieren, welches sich zwischen zwei einen Zoll weiten Trichtern befand, die mit ihren Rändern aneinandergelegt und mittels eines Gummibandes zusammengehalten wurden. 50 ccm der Lösung wurden in einem Messkolben abgemessen und mit einer $^1/_{20}$-norm. Baryumhydroxydlösung titriert, die mit vollständig übereinstimmenden Resultaten gegen reine *o*-Nitrobenzoesäure und gegen Salzsäure, deren Gehalt gravimetrisch als Silberchlorid bestimmt worden war, eingestellt wurde.

Nach Entnahme der Probe aus dem Kalorimeter setzte man das Umrühren fort und machte während 15 Minuten weitere Temperaturablesungen, um zu sehen, ob die Temperatur konstant blieb, was immer der Fall war. In einigen Versuchen wurde die im Kalorimeter befindliche saure Lösung eingedampft und auf Kupfer und Silber geprüft; es liess sich keins dieser Metalle nachweisen, wodurch gezeigt wird, dass das Kalorimeter nicht angegriffen wurde.

Die Wärmekapazität des Kalorimeters und des Zubehörs (Rührer, Thermometerkugel etc.) mit Einschluss der 10 g Säure wurde zu 22·1 Kalorien pro Grad berechnet, welcher Betrag etwa 2·5% der Wärmekapazität des gebrauchten Wassers ausmachte.

Die Genauigkeit der im beschriebenen Apparat und durch die beschriebene Methode gemachten Messungen wurde dadurch geprüft, dass unter denselben Umständen eine Reihe von 15 Bestimmungen der Schmelzwärme des Eises ausgeführt wurde. Die Menge des verwendeten Eises wurde so gewählt (ungefähr 2 g), dass sie eine Temperaturerniedrigung von derselben Grössenordnung hervorbrachte, wie die Auflösung der *o*-Nitrobenzoesäure. Eine gewogene Wassermenge wurde in einem dünnen Platincylinder durch halbstündiges Verweilen in einem in eine Mischung von Eis und konzentrierter Salzsäure bei — 15° eingetauchten Reagensrohr zum Gefrieren gebracht. Der Platincylinder

wurde dann mittels eines an seinem Deckel befestigten Seidenfadens herausgezogen und schnell in ein vertikales Messingrohr von nur ein wenig grösserm innerm Durchmesser, der von einer Gefriermischung aus feingestossenem Eis und Kaliumnitrat umgeben war, eingesetzt. Diese Mischung befand sich in einem filzbedeckten verzinnten Eisencylinder, durch dessen Boden das Messingrohr hindurchging und um eine Distanz von 5 cm aus ihm hervorragte. Die Temperatur der Mischung lag in der Nähe von $-2{\cdot}5^0$ und blieb während drei oder vier Stunden bis auf $0{\cdot}02^0$ konstant. In das Messingrohr, welches oben und unten durch Korke verschlossen war, war ein Thermometer eingesetzt, dessen Kugel den obern Teil des Platincylinders berührte. Nachdem der letztere in dieser Lage während zwei oder mehr Stunden verblieben war, und das Thermometer für längere Zeit konstante Ablesungen lieferte, wurde das Gefriergefäss auf Stützen gerade über das Kalorimeter gestellt, das untere Ende der Messingröhre mittels eines Gummirohrs mit einer Glasröhre von nahezu demselben Durchmesser, das bis unter die Wasseroberfläche im Kalorimeter reichte, verbunden, eine gleitende Scheibe aus Vulkanit, welche das Messingrohr unten verschloss, herausgezogen, und auf diese Weise der Platincylinder in das Kalorimeter, dessen Temperatur für einige Zeit vollständig konstant war, fallen gelassen. Nach Ablauf von drei oder vier Minuten wurde die Temperatur des Kalorimeters wieder bis auf $0{\cdot}001^0$ konstant und blieb in allen Versuchen während wenigstens 15 Minuten konstant. Das Kalorimeter war in allen seinen Teilen genau dem für die Lösungswärmebestimmungen verwendeten gleich mit der einzigen Ausnahme, dass in einigen der Schmelzwärmebestimmungen das schwere, mit Nickel überzogene Kupfergefäss, welches das eigentliche Kalorimeter umgab, durch einen Cylinder, dessen Seiten aus glasiertem, weissem Papier und dessen Enden aus Karton bestanden, ersetzt wurde. Dies geschah, um Gewissheit darüber zu erlangen, dass kein Fehler durch Wärmeübergang zum Kupfergefäss, dessen Wärmekapazität beträchtlich war (Gewicht 480 g), verursacht wurde. Die Temperatur des äussern Wasserbades war in allen Fällen um $0{\cdot}6$—$0{\cdot}8^0$ niedriger als die des Kalorimeters.

Die Schmelzwärme L wurde nach der Gleichung berechnet:

$$Lm_E + 1{\cdot}002\, m_E t_2 - 0{\cdot}53\, m_E t_3 + 0{\cdot}031\, m_{Pt}(t_2 - t_3) = m_W(t_1 - t_2),$$

in der m_E, m_{Pt} und m_W resp. das Gewicht des Eises, das Gewicht des Platincylinders, welches das Eis enthält, und der gesamte Wasserwert des Kalorimeters und seines Inhaltes darstellen; t_1 und t_2 sind die Anfangs- und Endtemperatur des Kalorimeters; t_3 ist die Temperatur des Eises. Die Grössen 1·002, 0·53 und 0·031 sind die für die spezifischen

Wärmekapazitäten des Wassers (zwischen 0 und 20°), des Eises und des Platins gebrauchten Werte. Sogar ein bedeutender Fehler in diesen Werten würde auf das Resultat einen verhältnismässig geringen Einfluss haben, und diese Werte sind genau genug bekannt, um einen Fehler über 0·2% in den Resultaten auszuschliessen. Sämtliche ausgegeführten Messungen sind in der nachstehenden Tabelle in chronologischer Reihenfolge zusammengestellt. In den Versuchen 1—3 und 13—15 wurde der mit Nickel überzogene Kupfercylinder, in den übrigen Versuchen der Papiercylinder als äussere Hülle für das Kalorimeter verwendet. Die an der Spitze der Kolonnen stehenden Buchstaben haben dieselbe Bedeutung wie in der oben aufgeschriebenen Gleichung.

Tabelle 1.

Schmelzwärme des Eises.

Versuchs-Nr.	m_E	t_3	t_1	$t_1 - t_2$	m_{Pt}	m_W	L
1	1·9729	— 2·45	20·10	0·247	7·7358	821·9	78·3
2	2·0450	— 2·62	20·05	0·254	7·2466	821·9	78·0
3	2·0247	— 2·45	20·22	0·250	7·2466	821·9	77·4
4	1·9612	— 2·60	20·25	0·244	7·2795	821·9	78·0
5	2·2585	— 2·40	20·20	0·283	7·2795	821·9	79·2
6	4·3220	— 2·50	19·75	0·536	7·2508	821·9	79·4
7	2·2185	— 2·72	20·02	0·294	4·9310	771·9	79·3
8	2·1725	— 1·90	20·63	0·269	4·9310	821·9	78·7
9	2·2353	— 2·88	20·02	0·278	5·0892	821·9	79·3
10	2·5077	— 2·70	20·08	0·311	5·0892	821·9	79·0
11	2·3820	— 2·30	20·08	0·296	5·0892	821·9	79·3
12	2·3620	— 2·70	20·10	0·293	5·0892	821·9	79·0
13	2·6035	— 2·35	20·17	0·321	5·0892	821·9	78·6
14	2·5015	— 2·80	20·15	0·311	5·0892	821·9	79·1
15	2·3765	— 2·50	20·10	0·295	5·0892	821·9	79·3
						Mittel	78·8

Der Mittelwert aus allen Bestimmungen, bei denen der äussere Kupfercylinder zur Verwendung kam (78·5), unterscheidet sich von dem Mittel aus den Bestimmungen mit dem Papiercylinder (79·0) um $^2/_3$ eines Prozentes; dagegen stimmen die drei letzten, genauern Bestimmungen unter Benutzung des Kupfercylinders (Mittel 79·0) mit dem Mittel aus den Bestimmungen mit dem Papiercylinder vollständig überein. Diese Übereinstimmung macht den Schluss gerechtfertigt, dass die Benutzung des äussern Kupfercylinders keinen Einfluss auf die Resultate ausgeübt hat.

Der Hauptzweck dieser Messungen bestand darin, durch Vergleich unserer Resultate mit denen früherer Forscher ein Urteil über die wahrscheinliche Genauigkeit der kalorimetrischen Ergebnisse im Falle der *o*-Nitrobenzoesäurelösung zu ermöglichen. Leider lässt die Überein-

stimmung zwischen den bis jetzt erlangten Resultaten viel zu wünschen übrig. Beispielsweise fanden Regnault (1843), und de-la-Prevostaye und Desains (1843) Werte zwischen 79·0 und 79·25, während Hess (1851) 80·3 und Person und Bunsen (1870) 80·0 erhielten. Die Mehrzahl der Verfasser[1]), die die Resultate einer Kritik unterzogen, adoptieren den letzt angeführten Wert als den wahrscheinlichsten. Nimmt man nun an, dass dies korrekt ist, so stellt sich unser Mittelwert (78·8) um 1·5% zu niedrig heraus, und wir sind jedenfalls zur Schlussfolgerung berechtigt, dass unsere kalorimetrischen Resultate keinen grössern Fehler als diesen einschliessen können. Als ein Beitrag zur Kenntnis der Schmelzwärme des Eises verdient unser Wert kein grosses Gewicht, da unsere Bestimmungen mit viel kleinern Eismengen angestellt wurden, als wir angewandt hätten, wenn wir uns die genaue Bestimmung dieser Konstanten als Hauptziel gestellt hätten. Indes glauben wir, dass unser Wert es wahrscheinlich macht, dass der richtige Wert niedriger liegt als der gewöhnlich angenommene. Wir sprechen noch die Hoffnung aus, dass diese wichtige Konstante von einem Physiker in nicht zu entfernter Zukunft sorgfältig neu bestimmt werden möge.

Wir kehren nunmehr zu den Bestimmungen der Lösungswärme der *o*-Nitrobenzoesäure zurück. Sämtliche Messungen, die zu Ende geführt worden sind, sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengestellt; ausgenommen sind bloss zwei Messungen, die ausgeführt wurden, ehe die zweckentsprechende Temperatur des äussern Wasserbades bestimmt worden war, und vier andere, die mit einer unreinen Säure (gewonnen durch Eindampfen der Produkte vorhergehender Bestimmungen) gemacht wurden. Die unten verzeichneten Messungen beziehen sich auf drei verschiedene Säuren: die gereinigte Kahlbaumsche, die gereinigte Schuchardtsche Säure (beide beschrieben in § 3) und eine Säure, die aus den Lösungen beider Säuren von frühern Versuchen her durch Eindampfen auf ein kleines Volumen und Umkristallisieren der ausgeschiedenen Substanz aus heissem Wasser (und in einem Falle, Versuch Nr. 12, auch aus Salzsäure) wiedergewonnen wurde. Die Art der gebrauchten Säure ist in der zweiten Spalte der Tabelle durch die Buchstaben *K*, *S* und *R* angedeutet. Die Löslichkeit und Leitfähigkeit der wiedergewonnenen Säure waren identisch mit denen der ursprünglichen Säuren, wie später gezeigt werden wird. Mit einer einzigen Ausnahme wurde in allen Versuchen die Säure bei 110° getrocknet; die Ausnahme wird vom Versuch 14 gebildet, bei welchem die Säure während zwei Tagen

[1]) Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie **2**[1], 96; Wüllner, Experimentalphysik (5. Aufl.) **2**, 660; Jamin-Bouty, Cours de physique **2**, 114.

unter Wasser gelassen wurde, um nachzusehen, ob das Trocknen irgend einen Einfluss auf den Zustand der Substanz hatte; das Ergebnis war, dass kein solcher Einfluss vorhanden war. Die Überschriften in der Tabelle sind leicht verständlich. Die angegebenen Temperaturen und die berechneten Lösungswärmen sind weder korrigiert bezüglich des in der Skaleneinheit des im Kalorimeter verwendeten Beckmannschen Thermometers vorhandenen Fehlers, noch sind sie auf die Normalkalorie bei 17·5° reduziert.

Tabelle 2.

Lösungswärmen der *o*-Nitrobenzoesäure.

Nummer des Versuches	Verwendete Säure	Wasserwert	Millimole gelöst im Liter	Anfangs-temperatur	End-temperatur	Temperatur-abfall	Molare Lösungs-wärme
1	*K.*	848·6	36·73	20·447	20·232	0·215	6010
2	*S.*	888·2	37·05	20·943	20·721	0·222	6144
3	*S.*	849·4	36·97	20·709	20·490	0·219	6080
4	*S.*	855·5	36·17	20·163	19·950	0·213	6050
5	*K.*	898·0	36·07	20·200	19·990	0·210	5973
6	*K.*	880·9	35·63	20·250	20·040	0·210	6040
7	*S.*	887·9	36·39	20·265	20·050	0·215	6056
8	*R.*	867·5	36·44	20·149	19·933	0·216	6087
9	*R.*	821·9	35·89	20·370	20·158	0·212	6068
10	*R.*	836·9	35·92	20·239	20·028	0·211	6047
11	*R.*	821·9	36·32	20·226	20·014	0·212	5997
12	*R.*	821·9	36·05	20·150	19·938	0·212	6043
13	*R.*	821·9	35·98	20·122	19·911	0·211	6025
14	*K.*	821·9	36·30	20·364	20·150	0·214	6059
							Mittel 6048

Das Mittel aus sämtlichen Bestimmungen ist gleich 6048 Kalorien; die Mittelwerte aus den Bestimmungen mit der gereinigten Kahlbaumschen und Schuchardtschen Säure sind bezw. 6021 und 6083 Kalorien; der Wert für die durch Umkristallisieren wiedergewonnene beträgt 6045 Kalorien. In acht Bestimmungen, deren mittleres Resultat 6043 ist, stieg die Temperatur des Kalorimeters vor dem Zusatz der Säure bis zu einem konstanten Punkte an, in den übrigen sechs, deren Mittelwert 6056 beträgt, sank die Temperatur bis zum konstanten Punkte herunter; die Gleichheit der beiden Werte zeigt, dass weder ein Nachhinken in den Angaben des Thermometers, noch eine Nachwirkung der Ausstrahlung vorhanden war. Das Mittel aus allen Versuchen muss noch erstens verringert werden um 0·3%, um dem Fehler in der Skaleneinheit des Beckmannschen Thermometers Rechnung zu tragen, zweitens um 0·08% wegen der Reduktion auf die Normalkalorie bei 17·5°, die, wie unlängst gezeigt wurde, mit der mitt-

lern Kalorie identisch ist. Nach Anbringung dieser Korrektionen wird der endgültige Wert für die Lösungswärme bei 20° gleich 6025 Kalorien.

Die mittlere Abweichung aller Resultate vom allgemeinen Mittelwert beträgt 0·51%, während die mittlere Abweichung dieses Mittelwerts selbst 0·16% ausmacht. Diese Zahlen geben natürlich nur ein Mass der zufälligen Fehler. Die möglichen systematischen Fehlerquellen sind: 1. Verunreinigungen in der Säure, deren Abwesenheit aber, wie wir glauben, vollständig nachgewiesen wurde (siehe § 3, 5 und 6) und 2. irgend welche unbekannte Fehlerquellen in den kalorimetrischen Messungen, die aber, den Versuchen über die Schmelzwärme des Eises entsprechend, schwerlich 1·5% übersteigen. Wir betrachten es als so gut wie gewiss, dass unser Endwert innerhalb dieser Fehlergrenzen genau ist[1]).

Noch ein anderer Punkt verdient in dieser Besprechung unsrer Resultate der Erwähnung, nämlich der Grad der Annäherung, mit dem die vollständige Sättigung im Kalorimeter erreicht worden ist. Das Mittel aller Konzentrationen in den 14 Versuchen ist 0·03624-molar, und das Mittel der Endtemperaturen des Kalorimeters ist 20·11°. Aus den im nächsten Paragraphen zu besprechenden Löslichkeitsmessungen folgt, dass die gesättigte Lösung bei dieser Temperatur 0·03671-molar ist, welcher Wert von dem soeben erwähnten um bloss 1·3% verschieden ist. Wie eine auf den Wert der Dissociationswärme sich gründende Abschätzung zeigt, bewirkt diese Differenz in dem Wert der Lösungswärme einen Unterschied von bloss 0·1%.

Bei der Bestimmung der Lösungswärme des Kaliumperchlorats kamen dasselbe Kalorimeter und in allem wesentlichen dasselbe Verfahren zur Verwendung. Da der bewirkte Temperaturabfall viel grösser war (1·4° anstatt 0·21°), so konnte auch mit Leichtigkeit eine grössere prozentuale Genauigkeit erreicht werden. Bei diesen Versuchen wurde die Temperatur des äussern Bades um 2·0° niedriger gehalten als die des Kalorimeters vor Beginn des Versuchs, und die durch Ausstrahlung bewirkte Abkühlungsgeschwindigkeit, die bloss 0·0015° pro Minute betrug, zuerst bestimmt. Unmittelbar nach Ablesung des Thermometers im Kalorimeter wurde die Substanz in zwei Portionen wie früher eingeführt und die Zeit notiert, innerhalb welcher die Temperatur so weit heruntersank, dass sie nur um 0·9° höher war als die des äussern Bades, bei welcher Temperaturdifferenz die von sekundären Ursachen hervor-

[1]) van Maarseveen fand durch eine indirekte Methode den sehr viel höhern Wert 7083 (Diese Zeitschr. **25**, 97. 1898).

gerufene Abkühlungsgeschwindigkeit unmerklich wird. Dieses Zeitintervall betrug ungefähr 1·5 Minuten, und nimmt man an, dass die mittlere Abkühlungsgeschwindigkeit während dieses Intervalls die Hälfte derjenigen am Anfang des Intervalls beträgt, so ergibt sich die Korrektion wegen Ausstrahlung zu 0·001°; obwohl dies ein ganz unbedeutender Betrag ist, wurde die entsprechende Korrektion an den Resultaten dennoch angebracht.

Die Resultate sämtlicher Messungen sind in der folgenden Tabelle gegeben, die gleich der vorhergehenden Tabelle angeordnet ist. In den Werten ist weder Rücksicht genommen auf den Fehler in der Skala des Thermometers, noch ist die Reduktion auf die Normalkalorie vorgenommen worden.

Tabelle 3.

Lösungswärme des Kaliumperchlorats.

Nummer des Versuches	Wasserwert	mg $KClO_4$ in 50 ccm	Anfangstemperatur	Endtemperatur	Korrigierte Temperaturdifferenz	Molare Lösungswärme
1	773·1	833·6	21·599	20·175	1·422	12181
2	773·1	834·1	21·496	20·072	1·422	12174
3	773·1	836·6	21·640	20·209	1·428	12186
4	773·1	837·5	21·656	20·226	1·428	12176
5	773·1	831·6	21·496	20·088	1·406	12075
6	773·1	831·9	21·500	20·082	1·417	12164
7	773·1	832·8	21·506	20·087	1·418	12174
						Mittel 12176

Wie man sieht, ist die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Bestimmungen eine sehr befriedigende; von einer einzigen Ausnahme abgesehen, unterscheidet sich keiner der Werte für die Lösungswärme vom Mittel um mehr als 0·1%, während die mittlere Abweichung (M. A.) nur 0·04% beträgt. Ein Vergleich des mittlern Gehalts (834 mg) der Lösung mit dem Resultat der Löslichkeitsbestimmung (838 mg) bei der mittlern Temperatur von 20·13° zeigt, dass die Sättigung der Lösung bis auf 0·5% erreicht worden ist. Der in der Tabelle gegebene Mittelwert wird nach Anbringung der Korrektion in Bezug auf den Fehler in der Skala des Thermometers und Reduktion auf die Normalkalorie bei 17·5° gleich 12130 Kalorien.

5. Löslichkeitsbestimmungen.

Die Löslichkeit beider Substanzen wurde bei den genau gemessenen Temperaturen von 10, 20 und 30° bestimmt; im Falle der Nitrobenzoe-

säure ausserdem noch bei den Temperaturen von 15 und 24·9°. Das Verfahren bestand im Rotieren der Substanzen mit Wasser während zwei Stunden in einem Thermostaten, dessen Temperatur bis auf 0·02° konstant war; der gebrauchte Apparat ist in einer frühern Arbeit beschrieben worden[1]). Das verwendete Thermometer wurde mit einem Normalthermometer verglichen. In jede der Flaschen wurde gewöhnlich so viel Substanz gebracht, dass drei successive Bestimmungen bei derselben Temperatur gemacht werden konnten; die Übereinstimmung der auf diese Weise erhaltenen Resultate war ein guter Beweis für die Reinheit der Substanzen. In einer Hälfte der Versuche näherte man sich dem Sättigungszustande von der untersättigten, in der andern Hälfte von der übersättigten Seite her. Im Falle der *o*-Nitrobenzoesäure wurden in den verschiedenen Versuchen die Kahlbaumsche und die Schuchardtsche Säure getrennt behandelt.

Nachdem man die Lösungen sich für eine kurze Zeit absetzen liess, filtrierte man sie mittels der mit der Filtriervorrichtung versehenen Pipette, die im vorhergehenden Abschnitt beschrieben ist. Zur Analyse benutzte man stets Portionen von je 50 cm, abgemessen bei der Sättigungstemperatur in Kolben, die derart kalibriert wurden, dass sie bei 17·5° 50 g Wasser fassten. Bei den Versuchen mit der Säure wurden diese Portionen mit annähernd $^1/_{20}$-normaler Baryumhydroxydlösung titriert. Im Falle des Perchlorats dampfte man die Lösung zur Trockne in Platinschalen auf dem Wasserbade ab und erhitzte in einem Trockenkasten auf 140° während einer Stunde, bis konstantes Gewicht erreicht wurde.

Die nachstehende Tabelle enthält die mit der *o*-Nitrobenzoesäure erhaltenen Resultate. Die erste Spalte gibt die Sättigungstemperatur an; die zweite die Herkunft der verwendeten Säure (K = Kahlbaum, S = Schuchardt, R = wiedergewonnen auf die im letzten Abschnitt beschriebene Weise); die dritte die Sättigungsweise (d. h. ob man sich der Sättigung von der Seite der Übersättigung her oder von der der Untersättigung näherte), die vierte Spalte enthält die Zahl Millimole pro Liter[2]), erhalten durch Rotieren einer frischen Säureportion mit Wasser; die fünfte und sechste die Zahl Millimole pro Liter, erhalten durch Rotieren des festen Rückstands von der vorhergehenden Behandlung mit frischen Wassermengen; endlich die siebente das Mittel der in derselben Horizontalreihe befindlichen Bestimmungen.

---

[1]) Diese Zeitschr. **9**, 606 (1892).

[2]) In diesem Falle angesehen als das Volumen von 1000 g Wasser bei 17·5°.

Tabelle 4.

Löslichkeit der *o*-Nitrobenzoesäure.

Temp.	Herkunft der Säure	Sättigungsweise	Erste Rotation	Zweite Rotation	Dritte Rotation	Mittel
10°	*S*	Untersätt	26·650	26·662	26·662	26·658
	S	Übersätt.	26·662	26·673	26·684	26·673
	K	Untersätt.	26·662	26·640	26 629	26·644
	K	Übersätt.	26·618	26·629	26·684	26·644
		Mittel	26·648	26·651	26·665	26·655
20°	*S*	Untersätt.	36·660	36·616		36·638
	S	Übersätt.	36·616	36·649		36·633
	K	Untersätt.	36·597	36·597		36·597
	K	Übersätt.	36·627	36·595		36·611
		Mittel	36·625	36·614		36·620
30°	*S*	Untersätt.	51·674	51·694	51·662	51·677
	S	Übersätt.	51·684	51·662	51·717	51·687
	K	Untersätt.	51·640	51·639	51·596	51·628
	K	Übersätt.	51·684	51·629	51·651	51·655
		Mittel	51·671	51·656	51·657	51·661
15°	*K*	Untersätt.	31·10			
	K	Übersätt.	31·08			
	R	Übersätt.	31·12			
		Mittel	31·100			
24·9°	*K*	Untersätt.	43·250			
	K	Übersätt.	43·270			
	R	Untersätt.	43·210			
		Mittel	43·243			

Eine nähere Betrachtung dieser Resultate führt zu folgenden Schlussfolgerungen. Die successive Behandlung derselben Säureportion mit verschiedenen Wassermengen liefert Zahlen, deren Mittelwerte bei keiner der drei Temperaturen um mehr als 0·06% voneinander differieren; dazu kommt noch, dass diese Abweichungen bei 10 und 30° in umgekehrter Richtung liegen. Dies ist ein so gut wie entscheidender Beweis für die Reinheit der verwendeten Säure. Ein weiterer Beweis für denselben Schluss wird dadurch geliefert, dass die mit der Kahlbaumschen Säure erhaltenen Mittelwerte von den mit der Schuchardtschen erhaltenen bei keiner Temperatur um mehr als 0·1% abweichen. Endlich beweist die Tatsache, dass die „übersättigten“ Werte die „untersättigten“ bei keiner Temperatur um mehr als 0·04% übersteigen, dass der Sättigungszustand wirklich erreicht wurde. Die endgültigen Mittelwerte aller Bestimmungen wurden durch Division mit 1·00125, dem spezifischen Volumen des Wassers bei 17·5°, auf den wahren Liter reduziert. Die auf diese Weise korrigierten Löslichkeitswerte *S*, ausgedrückt in Millimolen pro Liter, sind in der nachfolgenden Tabelle zu-

sammengestellt. In den angrenzenden Kolonnen finden sich die mittlern Abweichungen (m. a.) der einzelnen Resultate von diesen Mittelwerten, und die mittlern Abweichungen (M. A.) dieser Mittelwerte selbst[1]). Die Logarithmen der Löslichkeitswerte und die mittlern Temperaturkoeffizienten für die aufeinanderfolgenden Temperaturintervalle befinden sich in den letzten zwei Spalten.

Tabelle 5.

Zusammenstellung der Löslichkeiten der *o*-Nitrobenzoesäure.

t	S	m. a.	M. A.	$\log_{10} S$	$\frac{\Delta \log_{10} S}{\Delta t}$
10°	26·622	0·013	0·004	1·42524	
					0·01339
15°	31·061	0·013	0·008	1·49221	
					0·01419
20°	36·574	0·014	0·004	1·56317	
					0·01473
24·9°	43·189	0·022	0·013	1·63537	
					0·01515
30°	51·597	0·017	0·005	1·71263	

Sieht man die Werte von $\frac{\Delta \log_{10} S}{\Delta t}$ als gleich denen von $\frac{d \log_{10} S}{dt}$ bei der mittlern Temperatur des Intervalles (12·5, 17·5° etc.) an, und interpoliert man sie graphisch, indem man $\frac{d \log_{10} S}{dt}$ als die eine, t als die andere Koordinate wählt, so findet man für die Temperatur von 20°:

$$\frac{d \log_{10} S}{dt} = 0·01448 \text{ oder } \frac{d \log_e S}{dt} = 0·03335.$$

Unsrer Meinung nach ist es sicher festgestellt, dass der Fehler in diesem endgültigen Wert nicht grösser als 1·0% ist.

Es ist von Interese, unsre Resultate mit denen früher von van Maarseveen und andern erhaltenen zu vergleichen. van Maarseveen[2]) fand bei 25° den Wert 46·5, Paul[3]) 44·19, und Hollemann[4]) 42·3, während unser Wert für dieselbe Temperatur 43·3 Millimole pro Liter ist. Die Unterschiede sind zweifelsohne zum grössten Teil der ungenügenden Reinheit der in den frühern Untersuchungen verwendeten Substanzen zuzuschreiben.

Die nachfolgende Tabelle, welche der vorhergehenden ähnlich angeordnet ist, enthält sämtliche mit Kaliumperchlorat erhaltenen Resultate. Die gegebenen Werte repräsentieren die Anzahl Milligramm Salz, die in 50·00 ccm Lösung (bei der Sättigungstemperatur gemessen) enthalten waren.

[1]) M. A. = m. a. geteilt durch die Quadratwurzel aus der Zahl der Versuche = dem „wahrscheinlichen Fehler" mal 1·18.

[2]) Diese Zeitschr. **25**, 95 (1898).

[3]) Diese Zeitschr. **14**, 111 (1894).

[4]) Rec. trav. chim. Pays-Bas **17**, 251 (1898).

Tabelle 6.

Löslichkeit des Kaliumperchlorats.

Temperatur	Sättigungsweise	Erste Rotation	Zweite Rotation	Dritte Rotation	Mittel
10°	Untersätt.	541·1	540·8		541·0
	Untersätt.	540·5	541·1		540·8
	Übersätt.	541·3	540·6		541·0
	Übersätt.	541·2	540·9		541·1
	Mittel	541·0	540·9		541·0
20°	Untersätt.	834·5	833·8	833·5	833·9
	Untersätt.	834·5	834·2	834·0	834·2
	Übersätt.	834·8	833·5	835·1	834·5
	Übersätt.	833·7	833·0	834·3	833·7
	Mittel	834·4	833·6	834·2	834·1
30°	Untersätt.	1248·7	1248·5		1248·6
	Untersätt.	1246·7	1244·5		1245·6
	Übersätt.	1244·1	1248·8		1246·4
	Übersätt.	1246·6	1247·9		1247·2
	Mittel	1246·5	1247·4		1246·9

Wie man sieht, stimmen die „untersättigten“ und „übersättigten“ Werte gut überein, wodurch bewiesen wird, dass der Sättigungszustand wirklich erreicht wurde. Die Abwesenheit von Verunreinigungen im Salz wird durch die Übereinstimmung der in den aufeinander folgenden Behandlungen mit Wasser erhaltenen Werte genügend bewiesen.

Die Mittelwerte der Zahlen sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt, wobei sie in Millimolen im wahren Liter ausgedrückt sind (1 Mol $KClO_4 = 138{\cdot}6$ g).

Tabelle 7.

Zusammenstellung der Löslichkeiten des Kaliumperchlorats.

t	S	m. a.	M. A.	$\log_{10} S$	$\frac{\Delta \log_{10} S}{\Delta t}$
10°	78·07	0·03	0·01	1·89247	
					0·018797
20°	120·35	0·08	0·02	2·08044	
					0·117467
30°	179·93	0·22	0·08	2·25511	

Da die beiden Werte des $\frac{\Delta \log S}{\Delta t}$ bloss um 7% differieren, so muss das Mittel zwischen ihnen den wahren Temperaturkoeffizienten bei 20° ziemlich genau darstellen; man findet auf diese Weise:

$$\frac{d \log_{10} S}{dt} = 0{\cdot}01813 \text{ oder } \frac{d \log_e S}{dt} = 0{\cdot}04175.$$

Es ist es sehr unwahrscheinlich, dass dieser Wert um mehr als 1% von der Wahrheit abweicht.

6. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit.

Die Leitfähigkeitsmessungen sind nach der gewöhnlichen Kohlrauschschen Methode ausgeführt worden, wobei im Falle der Säure Widerstandszellen vom Arrheniusschen Typus und im Falle des Salzes U-Röhren von der Form, die von Kohlrausch und Holborn[1]) beschrieben worden ist, zur Anwendung gelangten.

Die äquivalente Leitfähigkeit (Λ_v) der *o*-Nitrobenzoesäure wurde in der nahezu gesättigten Lösung und bei zwei andern Verdünnungen gemessen, und aus ihren Werten der Dissociationsgrad (α) und die Dissociationskonstante (K) in allen Fällen berechnet. Zur Berechnung des Dissociationsgrades war es zuerst erforderlich, die äquivalente Leitfähigkeit (Λ_∞) der vollständig dissociierten Säure bei verschiedenen Temperaturen abzuleiten; dies geschah durch Addieren der Werte für das Wasserstoff- und das *o*-Nitrobenzoesäureion, die auf folgendem Wege erhalten wurden. Für das Wasserstoffion gebrauchten wir die von uns aus Überführungsversuchen mit Salzsäure[2]) abgeleiteten Werte. Für das Nitrobenzoesäureion berechneten wir zuerst den Wert bei 25° durch Vergrösserung der bei 25° in $^1/_{1024}$-norm. Lösung von Ostwald[3]) bestimmten und von Kohlrausch und Holborn[4]) umgerechneten äquivalenten Leitfähigkeit (81·4) des Natriumnitrobenzoats um 2·3% (welches der Prozentsatz des bei dieser Konzentration vorhandenen undissociierten Kalium- oder Natriumchlorids ist) und Subtraktion des von Kohlrausch[5]) bei 25° für das Natriumion bestimmten Wertes. Aus diesem Werte bei 25° berechneten wir darauf die Werte bei andern Temperaturen unter der Annahme, dass der Temperaturkoeffizient des *o*-Nitrobenzoesäureions derselbe wie der des Kaliumions ist. Die bei dieser Rechnung gemachten Annahmen sind nur annähernd richtig; da aber die Leitfähigkeit des Nitrobenzoesäureions bei allen in Betracht kommenden Temperaturen weniger als 9% von der Leitfähigkeit der vollständig dissociierten *o*-Nitrobenzoesäure ausmacht, so können die gemachten Annahmen keinen bedeutenden Fehler in die Resultate hineinbringen. Die korrespondierenden Werte für die einzelnen Ionen und die vollständig dissociierte Säure, ausgedrückt in reziproken Ohm, finden sich in der nachstehenden Tabelle wiedergegeben.

---

[1]) Leitvermögen der Elektrolyte, Seite 16, Fig. 10.

[2]) Diese Zeitschr. **43**, 49 (1930).

[3]) Diese Zeitschr. **2**, 846 (1888).

[4]) Leitvermögen der Elektrolyte, S. 168.

[5]) Sitzungsberichte der königl. preuss. Akad. der Wiss. 1901, 1021.

Tabelle 8.

Leitfähigkeit der Ionen der *o*-Nitrobenzoesäure.

t	$\Lambda_{H^\cdot}$	$\Lambda_{NB'}$	$\Lambda_{H^\cdot} + \Lambda_{NB'}$
10°	288·7	22·9	311·6
15°	314·6	25·9	340·5
18°	329·8	27·7	357·5
20°	340·0	28·9	368·9
25°	364·9	32·0	396·9
30°	389·1	35·3	424·4

Die unten stehende Tabelle enthält die Resultate der Messungen und Berechnungen im Falle der *o*-Nitrobenzoesäure; die erste Spalte mit der Überschrift t gibt die Temperatur an; die zweite und siebente (Säure) gibt die Art der verwendeten Säure an (K = Kahlbaum, S = Schuchardt, R = Gemisch der beiden aus den Produkten der Lösungswärmebestimmungen wiedergewonnenen), die dritte und achte, mit der Überschrift v, geben die Volume in wahren Litern an, in dem ein

Tabelle 9.

Leitfähigkeit und Dissociation der *o*-Nitrobenzoesäure.

t	Säure	v	Λ	$100\,\alpha$	$10^5\,K$	Säure	v	Λ	$100\,\alpha$	$10^5\,K$
10°	K	39·81	130·7	41·94	761	S	39·81	130·8	41·97	762
		79·62	164·4	52·76	740		79·62	164·1	52·66	737
		159·24	199·3	63·96	713		159·24	199·6	64·05	717
20°	K	27·34	126·6	34·32	656	S	27·34	126·6	34·32	656
		54·68	163·1	44·21	641		54·68	163·8	44·40	649
		109·36	203·0	55·03	616		109·36	203·9	55·27	625
30°	K	24·61	130·0	30·63	549					
		49·22	168·5	39·70	531					
		98·44	213·6	50·33	518					
30°	R	25·73	132·2	31·15	548	S	25·73	132·3	31·17	548
		51·46	172·4	40·62	540		51·46	172·5	40·65	541
		102·92	217·1	51·16	520		102·92	217·2	51·18	521
15°	K	37·16	135·4	39·77	707	S	37·16	135·4	39·77	707
		74·32	171·0	50·22	682		74·32	170·6	50·10	677
		148·64	208·4	61·20	650		148·64	208·4	61·20	650
15°	R	39·25	137·8	40·47	701					
		78·50	173·7	51·01	677					
		157·00	211·1	62·00	645					
25°	K	28·26	132·7	33·43	594	K	26·96	131·1	33·03	604
		56·52	170·6	42·98	573		53·92	169·2	42·63	588
		113·04	214·2	53·97	560		107·84	211·0	53·16	560
25°	K	32·04	140·2	35·32	602	S	32·04	140·9	35·50	610
		64·08	180·4	45·45	591		64·08	181·3	45·68	599
		128·16	223·8	56·39	582		128·16	223·0	56·20	563

Mol der Säure gelöst war; die vierte und neunte (Λ) enthalten die äquivalenten Leitfähigkeiten in reziproken Ohm bei den entsprechenden Verdünnungen; die fünfte und zehnte („$100\,\alpha$") enthalten die entsprechenden Dissociationsgrade in Prozenten; endlich die sechste und elfte („$10^5 K$"), die Dissociationskonstanten $\frac{\alpha^2}{(1-\alpha)v}$ mit 10^5 multipliziert.

Aus den in der Tabelle angeführten Daten ersieht man, dass zwischen den Leitfähigkeitswerten der Kahlbaumschen, Schuchardtschen und der wiedergewonnenen Säuren eine vollständige Übereinstimmung besteht, und dass die Werte von K bei der Verdünnung auf das Vierfache um 5—8% abnehmen. Diese Abnahme ist indessen von keiner grossen Bedeutung, da sie einem Fehler, resp. einer Abweichung von nur 1·5—2·5% im Dissociationswerte der am meisten verdünnten Lösung entspricht. In den später auszuführenden Rechnungen benutzten wir die Mittel der Konstanten in den gesättigten (oder nahezu gesättigten) Lösungen, denn in der Gleichung für die Lösungswärme kommt bloss der Wert beim Sättigungszustande vor. Diese Mittelwerte, ihre Logarithmen und die Temperaturkoeffizienten der letztern für jedes Temperaturintervall sind in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

Tabelle 10.

Dissociationskonstanten der *o*-Nitrobenzoesäure.

t	$10^5 K$	$\log_{10} 10^5 K$	$\frac{\Delta \log_{10} K}{\Delta t}$
10°	762	2·8820	
			— 0·00664
15°	706	2·8488	
			— 0·00638
20°	656	2·8169	
			— 0·00732
25°	603	2·7803	
			— 0·00830
30°	548	2·7388	

Da die Werte von $\frac{\Delta \log_{10} K}{\Delta t}$ etwas unregelmässig variieren, so sehen wir den Mittelwert derselben als den Differentialquotienten bei 20° gleich an; es wird also:

$$\frac{d \log_{10} K}{dt} = -\,0{\cdot}00716, \text{ oder } \frac{d \log_e K}{dt} = -\,0{\cdot}0165.$$

Dieser Wert weicht, aller Wahrscheinlichkeit nach, um weniger als 5% vom wahren Werte ab. In der gesättigten Lösung bei 20° beträgt der Wert von $100\,\alpha$, der später bei der Berechnung der Lösungswärme zu benutzen ist, 34·3. Der Fehler in diesem Werte übersteigt sicherlich nicht 5%.

Messungen der Leitfähigkeit derselben Säure wurden früher von

Ostwald[1]), Euler[2]) und Schaller[3]) ausgeführt. Die von ihnen erhaltenen Zahlen liegen alle bedeutend niedriger als die unsrige. Für $\frac{\Delta \log K}{\Delta t}$ fand indes Euler zwischen 20 und 25° den Wert 0·00742, und zwischen 25 und 30° 0·00752, welche Zahlen von den unsrigen nicht sehr stark abweichen.

Aus unserm Wert von $\frac{d \log K}{dT}$ berechnet sich die molare Dissociationswärme der Säure bei 20° nach Gleichung (6) in § 1 zu 2810 Kal.

Im Falle des Kaliumperchlorats wurden vollständig gesättigte Lösungen bei 10, 20 und 30° (dargestellt durch Auflösen abgewogener Salzmengen in einem bestimmten Wasservolumen in den durch die im § 5 gefundenen Löslichkeitswerte bestimmten Verhältnissen) sowohl wie $^1/_{1000}$- und ungefähr $^1/_{2000}$-molare Lösungen bei den drei genannten Temperaturen den Leitfähigkeitsmessungen unterworfen. Die Leitfähigkeit des aus alkalischer Permanganatlösung destillierten Wassers wurde in jedem Falle für sich bestimmt und vom Werte der Leitfähigkeit der Lösung abgezogen. Jede Messung wurde zweimal wiederholt mit voneinander unabhängigen Lösungen. Aus den Werten von Λ_{1000} und Λ_{2000} wurden die von Λ_∞ berechnet unter der Annahme, dass der undissociierte Teil des Salzes denselben Betrag hat, wie in den Lösungen der Chloride und Nitrate des Kaliums und Natriums, nämlich, nach Messungen von Kohlrausch, 2·2% in 1000 und 1·6% in 2000 Litern. Mit Hilfe dieser Λ_∞-Werte wurde nun der Dissociationsgrad α in der gesättigten Lösung berechnet. Sämtliche Resultate sind in den nachstehenden Tabellen zusammengestellt.

Tabelle 11.

Leitfähigkeit und Dissociation des Kaliumperchlorats.

t	v	Λ_1	Λ_2	Λ_v (Mittel)	Λ_∞	Λ_∞ (Mittel)
10°	1000	100·1	100·1	100·1	102·4	102·7
„	2050	101·4	—	101·4	103·0	
20°	1000	125·9	125·7	125·8	128·6	129·2
„	2075	128·3	127·3	127·8	129·8	
30°	1000	152·8	152·9	152·9	156·3	157·1
„	2080	155·2	155·7	155·5	158·0	

t	v	Λ_1	Λ_2	Λ_v (Mittel)	100α	$\frac{d\alpha}{dt}$
10°	12·81	84·58	84·54	84·56	82·3	
						— 0·0028
20°	8·308	102·6	102·7	102·7	79·5	
						— 0·0031
30°	5·557	120·1	120·0	120·0	76·4	

[1]) Diese Zeitschr. **3**, 259 (1889). [2]) Diese Zeitschr. **21**, 267 (1896).
[3]) Diese Zeitschr. **25**, 519 (1898).

Man entnimmt diesen Resultaten, dass die Werte von i und $\frac{di}{dt}$ bei 20° 1·795, bezw. —0·002905 sind. Der Fehler in i ist gewiss kleiner als 1%.

7. Vergleich der berechneten und direkt bestimmten Lösungswärmen.

Die Lösungswärme der *o*-Nitrobenzoesäure wurde nach der im Anfange dieser Abhandlung gegebenen Gleichung (3) unter Benutzung der Werte $R = 1·986$, $T = 293$, $\alpha = 0·343$, $\frac{d \log S}{dT} = 0·03335$ und $\frac{d \log K}{dT} = -0·0165$ berechnet. Die relative Bedeutung der beiden Glieder in der zweiten Hälfte der Gleichung wird dadurch illustriert, dass das erste den Wert 0·04025, das zweite den Wert —0·00224 hat. (Berechnung mittels der Gleichung (1) gab dieselben Zahlen, wodurch die Identität der beiden Gleichungen und die Abwesenheit von Rechenfehlern bewiesen wird.)

Die derart berechnete Lösungswärme ist gleich 6480 Kal. Durch kalorimetrische Messungen wurde der Wert 6025 Kal. gefunden; der berechnete Wert ist demgemäss grösser als der beobachtete um den beträchtlichen Betrag von 7·6%. Um diese Abweichung auf einen Versuchsfehler in irgend einer der zu Grunde gelegten Zahlen zurückzuführen, müsste man entweder einen gleichen prozentualen Fehler in der Lösungswärme, oder einen fast gleichen in $\frac{d \log S}{dT}$, oder einen von 38% im Dissociationsgrade α, oder endlich einen von 125% in $\frac{d \log K}{dT}$ annehmen. Da es sehr unwahrscheinlich ist, dass der Fehler in jeder der ersten zwei Grössen 1%, im Dissociationsgrade 5%, und in $\frac{d \log K}{dT}$ ebenfalls 5% übersteigt, so kann man es als gewiss ansehen, dass Versuchsfehler das Resultat nicht zu erklären im stande sind.

Es bleiben zwei Möglichkeiten übrig: die erste besteht darin, dass die verwendete Gleichung keine korrekte Anwendung des zweiten Prinzips auf die betrachtete Erscheinung ist, während die andern additionellen Annahmen richtig sind; die zweite besteht darin, dass eine oder mehrere unter den gemachten additionellen Annahmen in unserm Falle falsch sind.

Die erste Möglichkeit ist im ersten Abschnitte dieser Abhandlung zur Genüge diskutiert worden. Es sei jedoch hier noch hinzugefügt, dass, falls man das Glied mit $d \log K$ nach van Laars Vorschlag weg-

lässt, die Abweichung zwischen den berechneten und beobachteten Werten 14 % statt 7·6 % wird.

Um die zweite Möglichkeit zu erwägen, seien zuerst die Annahmen, die bei der Ableitung der Gleichungen (1) und (3) involviert sind, ins Gedächtnis zurückgerufen. Algebraisch ausgedrückt, bestehen sie in den Gleichheiten:

$$1.\ PV = iRT;\quad 2.\ i = 1 + (n-1)\alpha;\quad \text{und}\quad 3.\ \alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}.$$

Um die Abweichung in den Resultaten durch einen Fehler in der dritten Annahme zu erklären, müsste man annehmen, dass dieselbe einen um 38 % zu hohen Wert liefert; da dies unmöglich ist, so kann die Hauptfehlerquelle nicht in dieser Annahme liegen. Ein Fehler in der ersten Annahme, welche aussagt, dass der osmotische Druck in $^1/_{20}$—$^1/_{40}$-molarer Lösung dasselbe Gesetz befolgt und unter entsprechenden Bedingungen denselben Wert wie der Gasdruck hat, würde zur Erklärung der beobachteten Abweichung besser geeignet sein, da das Vorhandensein eines Fehlers von 7·6 % im Normalwert der Konstanten R dazu vollständig ausreichen würde. Die fast genaue Übereinstimmung der Gefrierpunkte vieler organischer Substanzen bei der fraglichen Konzentration mit den Forderungen des van't Hoffschen Prinzips macht aber die Annahme eines so bedeutenden Fehlers in der ersten Gleichung unwahrscheinlich[1]). Die Ungenauigkeit der in der zweiten Gleichung ausgedrückten Annahme scheint uns die wahrscheinlichste Fehlerquelle zu sein; diese Annahme verlangt nämlich, dass die Moleküle der undissociierten Säure als Einzelmoleküle in Lösung vorhanden sind, und die Voraussetzung, dass bloss 20 % derselben zu Doppelmolekülen associiert sind, würde die Nichtübereinstimmung der berechneten und beobachteten Zahlen vollständig erklären. Eine direkte Messung des osmotischen Druckes der Säure würde, sobald solche Messungen überhaupt genau ausgeführt werden können, es ermöglichen, über die Richtigkeit dieser Annahme zu entscheiden.

Die Lösungswärme des Kaliumperchlorats wurde mittels der Gleichung (1) berechnet durch Substitution von $R = 1·986$, $T = 293$, $i = 1·795$; $\frac{di}{dt} = -0·00295$, $\frac{d \log S}{dT} = 0·04175$. Der so berechnete Wert ist gleich 12270 Kalorien, während der kalorimetrisch bestimmte 12130 Kalorien beträgt. Die innerhalb 1·1 % bestehende Übereinstimmung ist vollständig befriedigend und beweist, dass die verschiedenen,

[1]) Vergl. insbesondere die neuern exakten Arbeiten von Loomis, Diese Zeitschrift **32**, 578 (1900); **37**, 407 (1901).

bei der Ableitung der Formel gemachten Annahmen korrekt sind. Dies ist besonders interessant im Falle der Gleichung $\alpha = \frac{\Lambda_v}{\Lambda_\infty}$, die neulich von Jahn bezweifelt worden ist[1]). Obwohl die in Betracht kommende Lösung mehr als 0·1-molar ist, muss der Dissociationswert doch bis auf 2·5 % richtig sein, damit die gefundene Übereinstimmung besteht, vorausgesetzt natürlich, dass Ungenauigkeiten in dieser und den zwei andern Annahmen sich nicht ausgeglichen haben. Dieses Resultat kann daher als Beitrag zum bereits vorhandenen Beweismaterial für die Richtigkeit der aus der Leitfähigkeit abgeleiteten Dissociationswerte angesehen werden. In diesem Zusammenhang sei es uns erlaubt, auf die von Noyes und Abbot ausgeführte Untersuchung[2]) zu verweisen, deren Bedeutung in der neuerlichen Diskussion der Frage nicht berücksichtigt worden ist.

8. Zusammenfassung.

Im Beginne der Abhandlung wurde gezeigt, dass die ursprünglich von van't Hoff vorgeschlagene Formel:

$$\frac{L}{RT^2} = \frac{i\,d\log(iS)}{dT},$$

der korrekte thermodynamische Ausdruck für die Lösungswärme (L) einer dissociierten Substanz ist, wenn man unter der Lösungswärme diejenige Wärmemenge versteht, welche beim Auflösen eines Mols der Substanz in einer Wassermenge, die zur Bildung einer gesättigten Lösung gerade ausreicht, absorbiert wird (S = Löslichkeitswert, i = die Anzahl Mole, die aus einem Formelgewicht der Substanz entsteht). Darauf wurden die experimentellen Messungen der verschiedenen in der Gleichung vorkommenden Grössen im Falle zweier Elektrolyte, der *o*-Nitrobenzoesäure und des Kaliumperchlorats, beschrieben. Dieselben bestanden in den direkten Bestimmungen 1. der Lösungswärmen bei 20°, deren Genauigkeit durch eine Reihe von Bestimmungen der Schmelzwärme des Eises bestätigt wurde; 2. der Löslichkeiten bei 10, 20 und 30° (und bei 15 und 25° im Falle der ersten Substanz); und 3. der elektrischen Leitfähigkeiten bei denselben Temperaturen. Die letzten zwei Messungsreihen wurden zur Berechnung der Lösungswärmen aus der obigen Gleichung verwendet. Im Falle der *o*-Nitrobenzoesäure ist der berechnete Wert um 7·6 % grösser als der experimentell bestimmte;

---

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 545 (1900); **35**, 1 (1900); **36**, 453 (1901); **37**, 490 (1901) und **41**, 257 (1902).

[2]) Diese Zeitschr. **16**, 125 (1895).

im Falle des Kaliumperchlorats ist er um 1·1% grösser. Der grosse Unterschied im erstern Falle wird durch die Annahme von associierten Molekülen zu erklären versucht; das Vorhandensein solcher Moleküle würde nämlich zur Folge haben, dass der aus der Gleichung $i = 1 + (\Lambda_v / \Lambda_\infty)$ abgeleitete Wert von i zu gross ausfallen würde (Λ = äquivalente Leitfähigkeit). Die im Falle des Perchlorats innerhalb der Versuchsfehler bestehende Übereinstimmung bestätigt die Annahme, dass die mittels der Leitfähigkeitsmethode bestimmten Dissociationswerte bis zu 0·1-molarer Konzentration im wesentlichen richtig sind; denn aus dieser Übereinstimmung folgt unbedingt aus dem zweiten Hauptsatz der von jeder Annahme freie Schluss, dass die bei der Auflösung des Salzes zu gewinnende maximale Arbeit der osmotischen Arbeit gleich ist, die nach der Gleichung: $PV = (1 + \Lambda_v / \Lambda_\infty) RT$ berechnet wird.

Nachfolgend findet sich eine Zusammenstellung der im Verlaufe dieser Untersuchung experimentell bestimmten Konstanten:

o-Nitrobenzoesäure. Schmelzpunkt 146·30°.

Molare Lösungswärme bei 20°: 6025 Kalorien (bei 17·5°).

10°	15°	20°	25°	30°
Löslichkeit in Millimolen pro Liter:				
26·62	**31·06**	**36·57**	**43·19**	**51·60**
Leitfähigkeit in reziproken Ohm berechnet für vollständige Dissociation:				
312	**341**	**369**	**397**	**424**
Dissociationskonstante mal 10^5:				
762	**706**	**656**	**603**	**548**

Kaliumperchlorat.

Molare Lösungswärme bei 20°: 12130 Kalorien (bei 17·5°).

10°	20°	30°
Löslichkeit in Millimolen pro Liter:		
78·07	**120·4**	**179·9**
Leitfähigkeit in reziproken Ohm extrapoliert für vollständige Dissociation:		
102·7	**129·2**	**157·1**
Prozentuale Dissociation in gesättigter Lösung:		
82·3	**79·5**	**76·4**

Mass. Institute of Technology, Boston, November 1902.

Gefrierpunktserniedrigungen durch Nichtelektrolyte in konzentriertern wässrigen Lösungen.

Von

W. A. Roth.

Einleitung.

Seit die Kryoskopie durch die Arbeiten von Loomis, Nernst und Abegg, Raoult und andern[1]) auf eine hohe Stufe der Genauigkeit gebracht worden ist, kann kaum mehr ein Zweifel daran bestehen, dass sehr verdünnte Lösungen jedes Nichtelektrolyten eine Gefrierpunktserniedrigung von 1·855° pro Mol in 1000 g Wasser geben, wie es die van't Hoffsche Theorie verlangt. Die einzigen Ausnahmen sind zur Zeit noch Äthylalkohol und Äther. Indessen mit der Vervollkommnung der Versuchsmethoden und dem Anwachsen des Beobachtungsmaterials nimmt auch die Zahl der Abweichungen zu, welche konzentriertere Lösungen von dem van't Hoffschen Grenzgesetz zeigen. Die Abweichungen können latent sein, wenn nämlich die Erniedrigung, wie es meist der Fall ist, mit steigender Konzentration etwas zu gross wird. Bleibt die Erniedrigung pro Mol berechnet, bis in konzentriertere Lösungen hinauf 1·85—1·86°, so liegt schon eine geringe Abweichung von der Theorie vor, da die Erniedrigung nach der thermodynamischen Ableitung von Planck dem log nat $(1 + n_0/n)$ proportional ist und eine Vernachlässigung der quadratischen und folgenden Glieder bei der Reihenentwicklung die „Konzentration" etwas zu gross erscheinen lässt. Vielmehr ist die pro Mol berechnete Erniedrigung für eine Substanz, die sich ganz der Theorie gemäss verhält, in einer 0·1-norm. Lösung (nach Raoultscher Rechnung) 1·854°, in einer 0·2-norm. 1·852°. Der Wert sinkt für eine 0·4-norm. Lösung auf 1·849°, für eine 0·8-norm. auf 1·842°, für eine 1·2-norm. auf 1·835° u. s. f.. Berücksichtigt man dies, so steigt die Anzahl der Abweichungen von der Theorie noch bedeutend.

---

[1]) Zusammenstellung der Literatur bis 1897: Abegg, Wied. Ann. (N. F.) **64**, 505—506 (1898). Ferner: Raoult, Diese Zeitschr. **27**, 617—661 (1898). — Meyer Wildermann, Diese Zeitschr. **30**, 508—526. 577—585. (1899); **32**, 288—302. (1900). — Loomis, Diese Zeitschr. **32**, 578—606 (1900); **37**, 407—425 (1901). — Hausrath, Drudes Ann. **9**, 522—554 (1902).

Welche, einer rechnerischen Behandlung zugänglichen Erscheinungen können nun in mässig konzentrierten Lösungen eine solche Abweichung von der Theorie bewirken? Für „konzentrierte" Lösungen im Sinne des nichtphysikalischen Chemikers kann man zur Zeit noch keine Theorie aufstellen; schon für mässig konzentrierte werden die einfachen Grenzformeln, wie Jahn[1]) [und auf einem andern Wege, der aber zu ähnlichen Formeln führt, Nernst[2])] kürzlich gezeigt hat, durch Hinzunahme der quadratischen Glieder in den zu entwickelnden Reihen oft ziemlich kompliziert; doch haben die neu hinzutretenden Grössen physikalisch einen einfachen Sinn: Es finden Wechselwirkungen, gegenseitige Beinflussungen der in Lösung befindlichen Molekelarten statt (Jahn). Ausser solchen Wechselwirkungen könnte in konzentrierten Lösungen eine partielle Association der gelösten Substanz zu komplexen Molekeln eintreten, wodurch die Erniedrigung zu klein ausfallen würde. Eine Dissociation von Molekularaggregaten oder von Hydraten in konzentriertern Lösungen erscheint aus theoretischen Gründen ausgeschlossen. Hingegen wäre eine konstante Hydratation der gelösten Substanz sehr wohl möglich, besonders da bei tiefen Temperaturen eine Reihe von Substanzen, welche bei Zimmertemperatur anhydrisch sind, zu Hydratation neigen. Eine physikalische Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln und den Molekeln des Lösungsmittel findet sicher statt; sie ist aber in den Formeln implicite enthalten und kommt hier nicht in Betracht. Superponieren sich zwei solche Vorgänge, wie z. B. Association und Wechselwirkung, so werden die Formeln sehr unhandlich und nicht direkt auflösbar.

Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln.

Sind n_0 Mole Nichtelektrolyt in n Molen Wasser gelöst, so ist die Gefrierpunktserniedrigung bei Vorhandensein von Wechselwirkungen zwischen den gelösten Molekeln des Nichtelektrolyten, wie Jahn[3]) gezeigt hat:

$$= \frac{R T_0^2}{q_0} \log \text{nat} \left(1 + \frac{n_0}{n}\right) - \frac{n_0^2}{n^2} \frac{T_0^2}{q_0} \varphi_{00}.$$

φ_{00} ist von der Konzentration unabhängig, aber eine Funktion der Temperatur. Im Prinzip lassen sich also alle und jede Abweichungen vom van't Hoffschen Gefriergesetz auf Wechselwirkung zwischen den gelösten Molekeln zurückführen. Denn wenn man aus den Abweichungen verschieden konzentrierter Lösungen noch so verschiedene Werte von φ_{00} berechnet, so lässt sich doch stets eine Gleichung aufstellen, welche die

[1]) Diese Zeitschr. **41**, 257—301 (1902). [2]) Diese Zeitschr. **38**, 487—497 (1901).
[3]) Loc. cit. 267—269.

Abhängigkeit von φ_{00} von der Gefriertemperatur darstellt. Bestimmungen der Dampfdruckserniedrigung oder des osmotischen Druckes mit beliebigen Lösungen bei den verschiedenen Gefriertemperaturen müssten dieselben Werte von φ_{00} ergeben, wie die Gefrierpunktserniedrigungen; doch lassen sich solche Bestimmungen bei weitem nicht mit der nötigen Genauigkeit ausführen.

Ob einige Wahrscheinlichkeit vorliegt, dass $\varphi_{00} \gtrless 0$ ist, also ob man die Abweichungen vom einfachen Gesetz durch Wechselwirkungen erklären kann, liesse sich vielleicht in manchen Fällen aus Löslichkeitsbeeinflussungen schliessen. Ändert der vorliegende Nichtelektrolyt die Löslichkeit eines andern, wenig löslichen Nichtelektrolyten in Wasser, so findet eine Wechselwirkung zwischen den beiden Nichtelektrolyten in der Lösung statt, und der Analogieschluss hat einige Wahrscheinlichkeit, dass auch zwischen den einzelnen Molekeln des zugesetzten Nichtelektrolyten Wechselwirkung stattfindet. Mit andern Worten: Löslichkeitsbeeinflussung und Abweichung vom van't Hoffschen Gefriergesetz müssen Hand in Hand gehen.

Gase sind zur Entscheidung der Frage besonders brauchbar, weil bei ihrer geringen Löslichkeit und ihrem kleinen Molekulargewicht eine Wechselwirkung zwischen den gelösten Gasmolekeln vernachlässigt werden kann, und weil sich ihre Löslichkeit trotz der Kleinheit genau bestimmen lässt. Einen Fall von Parallelismus zwischen Löslichkeitsbeeinflussung und anormalen Gefrierpunktserniedrigungen habe ich seiner Zeit an Glycerin konstatiert[1]). Glycerinlösungen nehmen weniger Stickoxydul auf, als die einfache Theorie verlangt. Nimmt man Wechselwirkungen zwischen dem gelösten Gas und Glycerinmolekeln an (φ_{12}), so muss nach Jahn[2]) $\varphi_{12} = \frac{Rn}{2n_2} \log \mathrm{nat} \frac{C_1'}{C_1}$ sein, wo C_1 die molekulare Konzentration des Gases in reinem Wasser, C_1' diejenige in einer Lösung bedeutet, welche in n Molen Wasser n_2 Mole Glycerin enthält. In der Tat berechnen sich aus meinen Versuchsdaten ziemlich konstante Werte von φ_{12}

	15°		10°		5°	
n_2	$C_1 : C_1'$	$\varphi_{12} . 10^{-6}$	$C_1 : C_1'$	$\varphi_{12} . 10^{-6}$	$C_1 : C_1'$	$\varphi_{12} . 10^{-6}$
0·3893	1·0088	— 52	1·0133	— 78	1·0196	— 115
0·7832	1·0181	— 53	1·0274	— 80	1·0394	— 114
1·498	1·0334	— 48	1·0469	— 67	1·0715	— 102
2·106	1·0406	— 40	1·0575	— 61	1·0746	— 79
		— 49		— 72		— 103

[1]) Dissertation Berlin 1897 und Diese Zeitschr. **24,** 142—144 (1897).

[2]) Loc. cit. 276—278.

Dass Glycerin in mässig konzentrierten Lösungen abnorme (zu grosse) Gefrierpunktserniedrigungen gibt, hat schon Arrhenius[1]) beobachtet und Abegg[2]) bestätigt. Aus ihren Angaben berechnen sich folgende Werte von φ_{00}, wo die ältern Werte von Arrhenius wahrscheinlich etwas zu gross sind.

Arrhenius					*Abegg*				
n_0 nach *Raoult*	Erniedrigung beob.	Erniedrigung ber.	Diff.	$\varphi_{00} \cdot 10^{-6}$	n_0 nach *Raoult*	Erniedrigung beob.	Erniedrigung ber.	Diff.	$\varphi_{00} \cdot 10^{-6}$
0·542	1·061°	1·001°	+0·060°	— 510	0·535	1·02°	0·99°	+0·03°	— 260
0·878	1·725	1·616	+0·109	— 280	1·107	2·12	2·03	+0·09	— 180
1·328	2·612	2·435	+0·177	— 250	2·400	4·75	4·36	+0·39	— 170

Eine zweite Substanz, welche hier herangezogen werden kann, ist der Rohrzucker. Steiner[3]) hat die Absorptionskoeffizienten von Wasserstoff in Rohrzuckerlösungen bei 15° bestimmt. Aus seinen Daten berechnen sich folgende Werte von φ_{12}.

n_2	$C_1 : C_1'$	$\varphi_{12} \cdot 10^{-6}$
0·585	1·085	— 320
1·256	1·174	— 295
2·660	1·413	— 300
		— 300.10^{-5} (nach Gewicht berechnet)

Schon ziemlich verdünnte Lösungen von Rohrzucker geben eine zu grosse Gefrierpunktserniedrigung. Die genauesten Versuchsreihen, welche vorliegen, sind die von Raoult[4]) für konzentriertere und von Loomis[5]) für verdünnte Lösungen. Die konzentriertesten von beiden Forschern untersuchten Lösungen ergeben für φ_{00}:

n_0	Erniedrigung beobachtet	Erniedrigung berechnet	Diff	$\varphi_{00} \cdot 10^{-6}$	Beobachter
0·1022	0·1918°	0·1894°	+ 0·0024°	— 570	*Loomis*
0·2093	0·3960	0·3876	+ 0·0084	— 480	„
0·1250	0·2372	0·2315	+ 0·0057	— 910	*Raoult*
0·2499	0·4806	0·4624	+ 0·0182	— 725	„
0·5053	0·9892	0·9332	+ 0·0560	— 545	„
1·0101	2·0897	1·8572	+ 0·2325	— 567	„

[1]) Diese Zeitschr. **2**, 495 (1888).
[2]) Diese Zeitschr. **19**, 217 (1896).
[3]) Wied. Ann. **52**, 293 (1894).
[4]) Diese Zeitschr. **27**, 653 (1898).
[5]) Diese Zeitschr. **32**, 597 (1900).

Die beiden ersten Gefrierpunktserniedrigungen, welche Raoult angibt, sind wohl etwas zu gross; die konzentriertern Lösungen ergeben ganz dieselben Werte für φ_{00} wie die von Loomis untersuchten verdünnten Lösungen. Hier ist φ_{00} also, wie es scheint, in dem untersuchten Bereich praktisch von der Temperatur unabhängig.

Dass die Gefrierpunkts- und Löslichkeitserniedrigungen von Glycerin und Rohrzucker zu Werten von φ_{12} und φ_{00} (oder φ_{22}) führen, welche von der gleichen Grössenordnung sind und das gleiche Vorzeichen haben, kann auf Zufall beruhen. Denn die φ sind Funktionen der chemischen Konstitution der betreffenden Substanzen.

Doch ist es möglich, dass bei der Wechselwirkung zwischen gelöstem Gas und so hochmolekularen Substanzen, wie Rohrzucker und Glycerin es sind, der Einfluss des zugesetzten Nichtelektrolyten prädominiert. Es wäre von grossem Interesse, den Zusammenhang zwischen anormalen Gefrierpunktserniedrigungen und Absorptionsbeeinflussungen weiter zu verfolgen.

Es sei hier vorweg genommen, dass isomere Körper häufig dieselben oder wenig verschiedene Abweichungen vom Gefriergesetz zeigen, dass also, wenn man die Abweichung durch „Wechselwirkung" erklärt, Isomerie auf die Werte von φ_{00} kaum von Einfluss ist. Aus den Gefrierpunktserniedrigungen, welche Loomis für Rohrzucker angibt, folgen die obigen Werte -570 und $-480 \cdot 10^6$; aus den entsprechenden Maltoselösungen[1]) ergeben sich die identischen Werte -550 und $-420 \cdot 10^6$; der Milchzucker allerdings liefert etwas kleinere -260 und $-290 \cdot 10^6$. Die von Abegg untersuchten Lösungen von Dextrose und Lävulose[2]) ergeben, soweit ich die nach Arrhenius berechneten Normalitäten an der Hand der von mir bestimmten spezifischen Gewichte von Dextroselösungen auf Raoultsche Normalitäten umrechnen kann, $-110 \cdot 10^6$ (Dextrose) und $-190 \cdot 10^6$ (Lävulose), während sich aus meinen Werten (s. u.) bei ähnlichen Temperaturen für Dextrose $-250 \cdot 10^6$ berechnet; Loomis[3]) Daten für Lävulose führen zu $-260 \cdot 10^6$. Seine Angaben für Dextrose[3]) entsprechen im Gegensatz zu Abegg und mir fast denen einer normalen Substanz, so dass sich nur sehr kleine und unsichere (ebenfalls negative) Werte für φ_{00} berechnen. Vielleicht sind die von Loomis angegebenen Konzentrationen ein wenig zu gross.

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 412—413 (1901).
[2]) Diese Zeitschr **15**, 222 (1894).
[3]) Diese Zeitschr. **32**, 597 (1900); **37**, 414 (1901).

Genaue Bestimmungen der Gefrierpunktserniedrigungen durch Nichtelektrolyte in mässig konzentrierten Lösungen liegen zur Zeit noch verhältnismässig wenig vor. Loomis ist selten über die 0·2-norm. Lösung herausgekommen, Meyer-Wildermann und Abegg in seiner Präzisionsarbeit erreichen nicht einmal diese Konzentration. Raoult hat nur zwei Substanzen untersucht. Die frühere Untersuchung von Abegg über konzentrierte Lösungen, sowie jene erste epochemachende Arbeit von Arrhenius sind mit recht primitiven Mitteln ausgeführt und erwecken den Verdacht, dass manche der angegebenen Erniedrigungen zu gross seien. Auch manche Versuchsreihen von Ponsot und De Coppet, die hier in Betracht kämen, sind wohl nicht ganz einwandsfrei. Es schien mir also eine lohnende Aufgabe, die genaue, besonders von Nernst und Abegg und Loomis ausgearbeitete Methode auf konzentriertere Lösungen einiger Nichtelektrolyte anzuwenden.

Apparat.

Mein Apparat hat grosse Ähnlichkeit mit demjenigen von Abegg[1]) und Hausrath[2]).

Die zu untersuchende Lösung, bezw. das Wasser (900 ccm) befindet sich in einem hohen Literbecher aus Jenaer Glas. Das Glas wird durch zwei Korkringe in einem 18 cm weiten und 24 cm hohen vernickelten Messingkessel gehalten, der in seinem untern Teile doppelwandig ist. Der so entstehende zweite Luftmantel ist 3 cm stark. Auf dem Kessel ist mittels einer ringförmigen Gummidichtung und 6 Schraubklemmen ein massiver Deckel wasserdicht aufzusetzen. Er trägt zentral einen 12 cm hohen Schornstein, in dessen obern Ende das Thermometer mittels eines genau passenden Korkes befestigt ist. Ein zweiter, mehr seitlich befindlicher Schornstein dient zum Heraus- und Hineinpipettieren von Lösung. Der unten mit Blei beschwerte Kessel steht in einem grossen Kältebad, das mit Hilfe von zwei Rührern konstant durchgemischt wird. Anfangs wurden zwei Berthelotsche Turbinenrührer verwendet, die indessen bei meiner Übertragung nicht genügend schnell rotiert werden konnten, und später durch zwei halbmondförmige durchlochte Rührer mit senkrechtem Hub ersetzt wurden. Das Eisbad ist so geräumig, dass über und unter dem Kessel 5 cm Kühlflüssigkeit (Kochsalzlösung und fein zerschlagenes Eis) stehen, seitlich je 9 cm. Nach oben ist das Bad durch einen dicken, mit Wollabfällen gefüllten

---

[1]) Diese Zeitschr. **20**, 209 siehe Fig. (1896).

[2]) Drudes Ann. **9**, 527 siehe Fig. (1902).

Deckel gegen Wärmezufuhr geschützt, seitlich durch doppelte Wandung und eine 6 cm dicke Schicht Lumpen. Ausserdem steht es in einem mit groben Eisstücken gefüllten Bottich. Die Temperatur des Bades hält sich selbst im Sommer innerhalb eines halben Zehntelgrades stundenlang konstant.

Die Rührvorrichtung in dem Gefrierkessel ist etwas anders als bei Abegg, sie ähnelt der von Hausrath angewendeten. Auf dem Deckel des Kessels befindet sich neben dem zentralen Schornstein ein schmaler Aufbau, der das Rührgestänge einschliesst. Dasselbe beschreibt bei der Bewegung einen Viertelkreisbogen. Mit Hilfe einer in der Kältemischung mündenden Stoffbüchse und zweier durch ein Gelenk verbundener Hebel lässt sich das Rührwerk exzentrisch mit einem von einem Heissluftmotor bewegten Rade in Verbindung setzen. Der Hub ist an dem Rade verstellbar. Dasselbe Rad besorgt mit Hilfe einiger Rollenübertragungen die Rührung des Kältebades und das Klopfen des Thermometers, von dem sofort die Rede sein wird. Der Rührer ist mit dem Gestänge durch ein Schräubchen verbunden. Er besteht ganz, der seitliche Stiel sowie die Rührfläche, aus vergoldetem Feinsilber. Die ringförmige Rührfläche, die das Thermometer symmetrisch mit kleinem Spielraum umschliesst, ist aus feiner Silbergaze hergestellt. Da sich der Rührer schon beim Einimpfen in der Lösung befindet, setzt sich das Eis in den Maschen der Gaze an, und man mischt die Lösung sozusagen mit einem Eisrührer durch. Der Hub betrug meist 7·5 cm, kann aber zwischen 5 und 10 cm variiert werden. Die Motorflamme wird stets so eingestellt, dass 34 Hübe pro Minute erfolgen. Für konzentrierte Lösungen genügt ein einfacher Rührer nicht: das schaumige Eis hat dann die Neigung, ruhig auf der Lösung zu schwimmen. Das lässt sich leicht durch Verdoppeln des Rührerblattes verhindern; ich ordnete in 4 cm Entfernung einen zweiten Gazering an. Nun entstehen beim Rühren starke Wirbel, welche selbst in schweren Flüssigkeiten den feinen Eisschaum mitreissen.

Thermometer.

Zu den Messungen der Gefrierpunkte benutzte ich ein eigens für mich von C. Richter in Berlin angefertigtes, in $^1/_{100}{}^0$ geteiltes Thermometer nach Beckmann aus Jenaer Glas 59 III (Thermometer A). Das Gefäss enthält etwa 80 g Quecksilber. Die Skala umfasst 4·9°, ein Grad hat eine Länge von 47·7 mm. Die Kapillare in dem langen Stiel hat denselben kreisförmigen, nicht elliptischen, Querschnitt wie die Kapillare auf der Skala. Der Gradwert der Skala, die minimalen Kaliberfehler und der Koeffizient für äussern Druck (0·000155° pro mm,

also mit Berücksichtigung der Gefrierpunktsänderung mit dem Druck 0·000145° pro mm) sind in der Reichsanstalt gemessen worden. Leider ist die Trägheit des Instrumentes trotz des kreisförmigen Querschnittes ziemlich gross. Wenn die Temperatur des Thermometers stets 1° von dem des Bades verschieden gehalten würde, würde sich der Stand des Meniskus beim Steigen um 5·3°, beim Sinken um 4·3° pro Min. ändern. Bei der Messung der Gefrierpunkte wird das Thermometer mit Hilfe eines stark vergrössernden Fernrohrs mit Okularmikrometer abgelesen. Das Fernrohr wird so gestellt, dass 5 Teilstriche des Mikrometers auf einen Skalenteil des Thermometers (0·01°) kommen. Beide Teilungen sind so fein, dass der Ablesefehler höchstens 0·0002° beträgt. Ich möchte aber betonen, und ich befinde mich hier in vollständiger Übereinstimmung mit Autoritäten auf dem Gebiet der Thermometerkunde — wie Herrn Dr. Grützmacher von der Physik. Techn. Reichsanstalt und den besten Thermometerfabrikanten, welche wir zur Zeit in Deutschland haben, Fuess in Steglitz und C. Richter in Berlin — dass Bruchteile eines $^1/_{1000}{}^0$ wohl ablesbar, aber nicht reproduzierbar sind. $^1/_{1000}{}^0$ bedeutet für die Messung von Temperaturdifferenzen die erreichbare Grenze[1]); ein Arbeiten mit noch feiner als in $^1/_{100}{}^0$ geteilten Thermometern ist daher zwecklos und führt nur zu Selbsttäuschungen. Ich glaube nach den Bemerkungen von Loomis in seiner letzten Publikation[2]) annehmen zu dürfen, dass auch dieser besonnene Forscher zu fast der gleichen Meinung gelangt ist. Die vierte Dezimale, die ich in den Tabellen angebe, hat also nur den Charakter einer „Rechnungsstelle“.

Während der Messungsdauer wird das Thermometer, soweit es in den Schornstein hineinragt, in schmelzendem Eise gehalten.

Um die Trägheit des Thermometers zu überwinden, muss dasselbe leise, aber stetig geklopft werden. Anfangs wurde es pro Min. 68 mal auf die oben befindliche Messingkappe geklopft. Der Mechanismus, ein mit Filz beklebtes Holzhämmerchen, das durch zwei in dem grossen Holzrade befestigte Drahtstifte gehoben wird, ist denkbar einfach. Später wurde das Klopfen von oben durch ein seitliches Klopfen ersetzt. Ein Klavierhammer scharrt mit seinem freien, umgebogenen Ende während einer Achtelumdrehung des grossen Holzrades auf dem Segment eines Kammrades, das auf der Rückseite des Holzrades befestigt ist. Er klopft währenddessen seitlich an das Thermometer und setzt es in leise Vibration.

Die Temperatur des Kältebades wird an einem in $^1/_{50}{}^0$ geteilten

---

[1]) Vergl. W. Jaeger und H. von Steinwehr, Ber. d. d. phys. Ges. **1903**, 57.
[2]) Diese Zeitschr. **37**, 410—411 (**1901**).

Einschlussthermometer aus Jenaer Glas (Thermometer B) abgelesen, dessen Nullpunkt von Zeit zu Zeit nachgeprüft werden musste. Die Fadenkorrektion kann so klein gemacht werden, dass sie unberücksichtigt bleiben kann. Zur Messung der Zimmertemperatur und beim Polarisieren wurden kleine in $^1/_{10}{}^0$ geteilte, nachgeprüfte Thermometer von Richter benutzt (C).

Korrektionen.

Die Korrekturen, welche an dem am Beckmannschen Thermometer abgelesenen Stande anzubringen sind, sind folgende:

a. Die Korrektur für den äussern Druck. Dieselbe ergibt sich aus dem jedesmal abgelesenen, auf 0° reduzierten Barometerstand und einer etwaigen Verschiebung des Flüssigkeitsspiegels im Becherglase. Die Stellung des Thermometers im Schornstein blieb stets dieselbe.

b. Die Korrektur für den herausragenden Faden. Die Temperatur des Fadens lässt sich an keiner Stelle genau messen. Doch wird man mit folgenden Annahmen den geringsten Fehler machen: In der Lösung hat der Faden die jeweilige Gefriertemperatur; in dem Schornstein hat die Luft die Temperatur des Bades; man kann also annehmen, dass die Temperatur des Fadens zwischen der Badtemperatur (B) und der Gefriertemperatur (A) liegt. Die wahrscheinlichste Korrektur beträgt also: $\frac{A-B}{2} \times F \times 0{\cdot}000163$. Die Fadenlänge F bis zur Mitte des Korkes schwankte zwischen 3·4° und 4·0° Länge, weil das Becherglas verschieden hoch gestellt war, und die Länge des Korkes wechselte; F war in jedem Falle genau bekannt. Die Korrektur erreichte selten 0·0002° und hat keine praktische Bedeutung. Für den aus dem Korke herausragenden Faden darf wohl angenommen werden, dass die Spitze des Fadens die Temperatur der Luft an jener Stelle hat (C), im Korke aber die Badtemperatur B herrscht. Die Korrektur ist also:

$$\left(\frac{B+C}{2} - A\right) \times F' \times 0{\cdot}000163.$$

c. Die Korrektur für den Einfluss des Kältebades. Diese zuerst von Nernst und Abegg angegebene Korrektur ist oft diskutiert worden. Nach Nernst und Abegg beträgt dieselbe: $(B - A + \varDelta)\frac{k}{K}$, wo $\varDelta$ angibt, um wieviel höher sich infolge der Rührwärme das Thermometer A einstellen würde als B, wenn kein Eis vorhanden wäre. k bedeutet die Geschwindigkeit, mit der sich A bei Abwesenheit von Eis ändert, wenn B stets 1° über oder unter A gehalten wird. K ist die Ge-

schwindigkeit, mit der sich Δ bei Gegenwart von Eis ändert, wenn die Temperatur 1° vom Gleichgewichtszustand entfernt ist.

Die Thermometerträgheit lässt k und K zu klein finden; da aber nur $\frac{k}{K}$ in die Rechnung eingeht, und k mit den Dimensionen des Apparates variiert, also eigens bestimmt werden muss, entnahm ich auch K aus meinen Versuchen, nicht aus den von Meyer Wildermann[1]) mit dem weniger trägen Platinwiderstandsthermometer angestellten. Ich habe K für Lösungen und Wasser bei verschieden grossen Hüben des Rührers und bei sehr verschiedenen Unterkühlungen gemessen. Zur Zeitmessung diente eine $^1/_5$-Sekundenuhr, zur Berechnung die logarithmische Formel von Newton. K ist für Lösungen und Wasser, praktisch genommen, gleich gross, wächst langsam mit der Hubzahl und ist der Unterkühlung nicht genau proportional, sondern steigt bei starken Unterkühlungen etwas rascher. Das ist leicht erklärlich: K ist nicht der Menge, sondern der Oberfläche des Eises proportional; und je grösser die Unterkühlung ist, desto feiner scheidet sich das Eis aus, namentlich in konzentrierten Lösungen. Δ kann direkt gefunden werden, doch ist diese Bestimmungsmethode unsicher; k und Δ sind aus zwei genauen Beobachtungen direkt abzuleiten, doch empfiehlt es sich, bei der Kleinheit der in Betracht kommenden Grössen, eine grössere Reihe von Beobachtungen zu machen und k und Δ nach der Methode der kleinsten Quadrate zu berechnen. Ich wandte alle drei Methoden an und fand im Mittel:

	für den einfachen Rührer:		für den Doppelrührer:	
Hubhöhe	Δ	k	Δ	k
4·7 cm	0·20°	0·0046	—	—
6·3	—	—	0·31°	0·0040
7·5	0·37	0·0046	0·44	0·0046
9·5	0·51	0·0050	—	—

Δ ist der Hubhöhe ungefähr proportional und wächst durch die Verdoppelung des Rührers merklich an. Das Nernst-Abeggsche Korrektionsglied ist bei meiner Versuchsanordnung nur einer angenäherten Bestimmung zugänglich; denn wenn sich beim Einimpfen das Eis in den Maschen des Rührers festsetzt, steigt der Widerstand, den das Rührerblatt der Flüssigkeit bietet, merkbar und damit zugleich die Rührwärme und Δ. Anderseits wird K bei Gegenwart von viel Eis gross, und die ganze Korrektur, die bei starker Unterkühlung an Sicherheit einbüsst, wird unerheblich. Es ist also praktisch mit stark gefrorenen

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 341—382 (1899).

Lösungen zu arbeiten. Dadurch entsteht aber die unabweisbare Notwendigkeit, die Lösung, welche mit dem Eis im Gleichgewicht ist, zu analysieren, eine Notwendigkeit, die nicht genügend betont werden kann.

Substanzen und Analysen.

Die verwendeten Substanzen sind destilliertes Wasser von Kahlbaum, „für physikalische Zwecke", dessen Leitvermögen $1 - 1{\cdot}5.10^{-6}$ beträgt.

Wasserfreier Traubenzucker von Kahlbaum. Die Substanz wurde fein gepulvert und bei 80° zur Konstanz getrocknet. Sie löste sich vollständig klar.

Essigsäure, aus Eisessig „Kahlbaum" dargestellt.

Chloralhydrat von Kahlbaum und Schering von bekannter Reinheit.

Glykokoll von Kahlbaum (zwei Präparate) und mittels Alkohol aus der wässrigen Lösung zurückgewonnene Substanz.

Thioharnstoff von Kahlbaum, der aus warmem Wasser umkristallisiert wurde.

Von etwa normalen Lösungen aller Nichtelektrolyte wurde das elektrische Leitvermögen bei 18° bestimmt. Alle Präparate, bis auf den nicht gereinigten Glykokoll, erwiesen sich als einwandfrei. Die Daten für Glykokoll sind infolge der Verunreinigung (Chloressigsäure?) mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, welche aber die sonstigen Versuchsfehler nicht wesentlich übersteigt. Es sei bemerkt, dass sich Thioharnstoff unter dem katalytischen Einfluss der platinierten Elektroden langsam zu Rhodanammonium umlagert. Es wäre von Interesse, die Reaktion an der Hand des Leitvermögens der betreffenden Lösungen genauer zu studieren. Das Metall des Rührers hatte keinen katalytischen Einfluss, wie ich mich durch einen Spezialversuch überzeugte.

Die Konzentration der verdünnten Traubenzuckerlösungen muss aus der Konzentration der ursprünglichen durch genaues Einwägen hergestellten Lösung und der durch die Unterkühlung hervorgebrachten Konzentrationsänderung berechnet werden, da die polarimetrische Analyse in verdünnten Lösungen nicht genau genug ist. Der Wasserwert des Becherglases, des Rührers und Thermometers wurde approximativ berechnet, ebenso die spezifischen Wärmen der Lösungen aus den spezifischen Wärmen der Komponenten. Enthält die Lösung Q g Wasser, ist W der Wasserwert der Lösung und w der des Zubehörs, u die Unterkühlung, so muss die durch Einwägen erhaltene Normalität mit

$$\frac{Q}{Q - \frac{(W+w)u}{79}}$$

multipliziert werden. Um die Genauigkeit dieses etwas summarischen Verfahrens zu prüfen, stellte ich einige Versuche mit Essigsäure an; die Säure wurde titriert, und es ergab sich eine ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der berechneten und gefundenen Konzentrationsverschiebung, z. B.:

Konzentration der ursprünglichen Lösung	u	Konzentration der gefrorenen Lösung	Konzentrationsverschiebung berechnet	gef.
1·6189 %	0·36°	1·6253 %	0·47 %	0·40 %
1·6188	0·65	1·6338	0·85	0·93
0·52825	1·01	0·54921	1·34	1·40

Umgekehrt kann aus der Konzentrationsverschiebung die Unterkühlung und damit K berechnet werden. Die Unterkühlung betrug im Anfang der Arbeit durchschnittlich 0·5° und wurde später auf etwa 0·8° gesteigert. Bei konzentrierten Dextroselösungen wurde mit einem guten Drittelschattenapparat die optische Drehung der ursprünglichen Lösung und der sofort nach Schluss jedes Versuches herauspipettierten Proben bestimmt. Ergab die Untersuchung der ursprünglichen Lösung einen Prozentgehalt, welcher von dem aus dem Einwägen berechneten ein wenig verschieden war, so wurde die entsprechende Korrektur bei allen Polarisationen der herauspipettierten Proben angebracht. Bei jeder Beobachtungstemperatur wurde das spezifische Gewicht der untersuchten Lösungen direkt bestimmt oder aus den Werten für ähnlich konzentrierte Lösungen abgeleitet.

Die Glykokolllösungen wurden durch Eindampfen in bedeckten Platinschalen und Trocknen des Rückstandes bei 110° bestimmt. Beim Thioharnstoff versagte die titrimetrische Analyse mit ammoniakalischer Silberlösung, welche bei Phenylthioharnstoff gute Resultate gibt. Es bildet sich neben Silbersulfid ein fein kristallinischer gelber Niederschlag, der in Salpetersäure löslich ist. Die Methode liefert je nach den Versuchsbedingungen schwankende, aber stets zu hohe Zahlen. Die Substanz wurde auf dem Wasserbad mit rauchender Salpetersäure oxydiert, die flüchtigen Stoffe nach beendeter Reaktion fortgedampft und die Schwefelsäure als $BaSO_4$ gewogen.

Das Chloralhydrat wurde alkalimetrisch bestimmt. Zu einer Menge Lösung, welche etwa 4 g Substanz enthält, werden aus einer Pipette 50 ccm ca. 1-norm. Natronlauge gefügt. Einige Sekunden, nachdem die genügende Menge Alkali zugelaufen ist, wird das Chloralhydrat glatt in Natriumformiat und Chloroform zersetzt. Der Überschuss des Alkalis wird mit norm. Säure zurücktitriert. Der Titer der Natronlauge braucht nicht genau bekannt zu sein, nur die Anzahl ccm norm. Säure, welche

der aus der Pipette ausfliessenden Natronlauge entsprechen. Die Methode liefert auch in verdünnten Lösungen ausgezeichnete Resultate. In einer 0·2-norm. Lösung wurden 99·95—100·09 % des eingewogenen Chloralhydrats gefunden (100·04 % im Mittel).

Versuchsanordnung.

Vor und nach jeder Lösung wurde der Gefrierpunkt von Wasser bestimmt. Der Gang des Thermometernullpunktes und der Einfluss von kleinen Verunreinigungen des Wassers wurde dadurch eliminiert. Wurden sehr konzentrierte Lösungen untersucht, so war der Nullpunkt einige Male um mehrere Tausendstelgrade verschoben, was bei der grossen Gefrierpunktserniedrigung ohne Belang ist. Überhaupt dürfte bei den konzentriertesten Lösungen die Hauptfehlerquelle in der Probeentnahme und den Analysen liegen, nicht in der Temperaturmessung.

Lösungen und Wasser wurden in einer starken Kältemischung unterkühlt und so in den Gefrierkessel gebracht. Dann wurde das Kältebad approximativ auf Δ^0 unter den Gefrierpunkt eingestellt, der Motor in Gang gesetzt und ein Stückchen Eis durch den seitlichen Schornstein in die Lösung geworfen und K bestimmt. Seltener, meist nur bei konzentrierten Lösungen, liess ich die Lösung in der starken Kältemischung unter Umrührung mit dem Silberrührer Eis ansetzen. Damit sich die Temperatur des Kältebades und des Kessels vollkommen ausgleichen konnte, liess ich den Motor eine Stunde gehen und las dann 20 Minuten lang alle 5 Minuten ab. Die Gefriertemperatur war die ganze Zeit über bei Wasser und verdünnten Lösungen innerhalb der Ablesefehler konstant. Bei konzentrierten Lösungen zeigte sich ein leises Steigen in der Gefriertemperatur, das mit der Konzentration immer stärker wurde. Daher wurden bei den Lösungen, welche stärker als einfach-norm. waren, nur wenige Ablesungen gemacht und dann schnell mittels einer gekühlten Pipette eine Probe entnommen. Für die konzentriertesten Lösungen, in denen das Eis schaumig war, wurde ein mit Glaswolle beschicktes Schliffstück vorgelegt, um die Eispartikelchen zurückzuhalten. Bei solchen Lösungen unterliess ich auch die Nachprüfung des Nullpunktes nach jeder Bestimmung, sondern ersetzte die für die Analyse entnommene Flüssigkeit durch frische eingekühlte und schloss sofort die zweite und dritte Messung an und bestimmte dann erst den Nullpunkt.

Ich lasse nunmehr die Resultate folgen und schliesse an jede Versuchsreihe die theoretische Diskussion an. In der ersten Spalte findet sich der Prozentgehalt aufgezeichnet, in der zweiten die Normalität nach Raoult, in der dritten die beobachtete Gefrierpunktserniedrigung, an

der alle Korrekturen schon angebracht sind, in der letzten die nach der abgekürzten Formel $\frac{RT_0^2\, 18{\cdot}02}{q_0\, 1000} = \frac{(T_0 - T)}{n_0}$ berechnete molekulare Erniedrigung. Dem Mittel ist der wahrscheinliche Fehler beigefügt.

Resultate.

Glukose (180·12).

0·823	0·0462	0·0861°	1·86°
0·854	0·0478	0·0880	1·84
0·839 %	0·0470-norm.	0·0870°	1·85° ± 0·01°
	(Zwei Lösungen.)		
1·128	0·0633	0·1187°	1·875°
1·381	0·0777	0·1439	1·86
1·254 %	0·0705-norm.	0·1313°	1·86° ± 0·01°
	(Zwei Lösungen.)		
1·601	0·0903	0·1682°	1·86°
1·647	0·0929	0·1720	1·85
1·852	0·1050	0·1958	1·865
1·869	0·1056	0·1984	1·88
1·878	0·1061	0·1974	1·86
1·769 %	0·1000-norm.	0·1863°	1·863° ± 0·005°
	(Drei Lösungen.)		
2·330	0·1324	0·2476°	1·870°
2·336	0·1327	0·2474	1·864
2·333 %	0·1326-norm.	0·2475°	1·867° ± 0·002°
	(Eine Lösung.)		
3·499	0·2012	0·3784°	1·881°
3·511	0·2020	0·3795	1·879
4·426	0·2570	0·4802	1·868
4·564	0·2654	0·4965	1·871
4·000 %	0·2314-norm.	0·4337°	1·875° ± 0·002°
	(Drei Lösungen.)		
6·758	0·4024	0·7651°	1·901°
6·782	0·4039	0·7662	1·897
6·977	0·4164	0·7844	1·884
6·839 %	0·4076-norm.	0·7719°	1·894° ± 0·003°
	(Zwei Lösungen.)		
8·075 %	0·5339	1·0095°	1·891° s. u.
9·799	0·6031	1·1002	1·824° } s. u.
9·807	0·6037	1·1238	1·862 }
9·817	0·6042	1·1496	1·903
9·882	0·6088	1·1620	1·909
9·900	0·6100	1·1602	1·902
9·866 %	0·6077-norm.	1·1573°	1·905° ± 0·002°
	(Eine Lösung.)		

{ 13·52	0·8680	1·5850°	1·826° }	s. u.
{ 13·17	0·8421	1·5974	1·897 }	
13·92	0·8978	1·7099	1·905	
14·45	0·9378	1·7985	1·918	
14·19 %	0·9178-norm. (Eine Lösung.)	1·7542°	1·911° ± 0·004°	
16·31	1·0820	2·0733°	1·916°	
16·32	1·0828	2·0744	1·916	
17·05	1·1411	2·2045	1·932	
16·56 %	1·1020-norm. (Eine Lösung.)	2·1174°	1·921° ± 0·004°	

Die eingeklammerten Werte sind direkt nach dem Herstellen der Lösung oder am Tage darauf erhalten worden, die nicht eingeklammerten 3—4 Tage nach dem Auflösen. Das deutliche Ansteigen der molekularen Erniedrigung bei der 0·6- und 0·9-norm. Lösung mit der Zeit geht also mit dem Abfall der Birotation Hand in Hand. Arrhenius hatte seinerzeit keine deutliche Änderung der Erniedrigung konstatieren können; denn das bei einer etwa 0·4-norm. Lösung beobachtete Ansteigen um 1 % lag für ihn vollständig innerhalb der Versuchsfehler Ich habe bei einer ähnlichen Lösung anfangs eine molekulare Erniedrigung von 1·874° erhalten, die dann auf 1·884° anstieg. Der Wert 1·891°, den eine 0·53-norm. Lösung sofort nach ihrer Herstellung gab, fällt aus der Kurve heraus; man müsste etwa 1·901° erwarten. Leider ging die Lösung verloren, so dass das Ansteigen der Erniedrigung zu einem konstanten Endwert nicht wie bei den folgenden Lösungen beobachtet werden konnte. Die konzentrierteste Lösung zeigte, als sie zum ersten Male polarimetrisch untersucht wurde, schon fast den normalen Wert der Drehung; je konzentrierter die Lösung ist, desto mehr Zeit nimmt das Lösen, Einkühlen und Einsetzen in den Gefrierapparat in Anspruch, so dass hier die Änderung der molekularen Gefrierpunktserniedrigung, die kleiner als die der Drehung zu sein scheint, nicht mehr konstatiert werden konnte. Will man den Einfluss der Birotation auf den Gefrierpunkt eingehend studieren, so muss man einen handlichern Apparat und kleinere Flüssigkeitsmengen anwenden, als ich es getan habe.

Wie sind nun die steigenden Gefrierpunktserniedrigungen zu erklären? Sind in der Lösung anfangs Doppelmolekeln oder Hydrate vorhanden, oder gibt die birotierende β-Modifikation, durch deren Existenz in der Lösung die Birotation jetzt wohl allgemein erklärt wird, in konzentrierten Lösungen zu kleine Gefrierpunktserniedrigungen, so wie die

α-Modifikation zu grosse gibt, d. h. hat φ_{00} für die β-Modifikation das entgegengesetzte Vorzeichen wie für die α-Modifikation? Hydratation, die vielfach angenommen worden ist, würde die Gefrierpunktserniedrigung vergrössern, nicht verkleinern; sie kommt also nicht in Frage.

Tanret[1]), der Entdecker der „semirotierenden" γ-Modifikation, sagt ohne Angabe von Details, dass alle drei Modifikationen der Glukose die gleiche Erniedrigung geben. Ich vermag den Widerspruch zwischen meinem Befund und Tanrets lakonischen Angaben nicht zu lösen; die Tatsache, dass mit dem Abfall der Birotation ein Ansteigen der molekularen Erniedrigung um mindestens 4—5 % verbunden ist, scheint mir durch meine Versuche bewiesen.

Dass ich in verdünntern Lösungen etwas grössere Erniedrigungen gefunden habe, als Loomis, ist schon oben erwähnt. Die von Abegg in seiner ersten Arbeit angegebenen Zahlen liegen anfangs unter den meinigen, seine letzte Zahl ist grösser, als sich nach meinen Versuchen erwarten lässt.

Will man die Abweichungen von der Theorie durch Wechselwirkung erklären, so gelangt man zu folgenden Werten von φ_{00}:

n_0	Erniedrigung beobacht.	Erniedrigung berechnet	Differenz	$\varphi_{00}.10^{-6}$	ber. I	Differenz	ber. II	Differenz
0·0470	0·0870°	0·0872°	— 0·0002°	—	0·0874°	— 0·0004°	0·0874°	— 0·0004°
0·0705	0·1313	0·1306	+ 0·0007	—	0·1311	+ 0·0002	0·1311	+ 0·0002
0·1000	0·1863	0·1854	+ 0·0009	—	0·1863	0	0·1862	+ 0·0001
0·1326	0·2475	0·2457	+ 0·0018	— 250	0·2473	+ 0·0002	0·2472	+ 0·0003
0·2314	0·4337	0·4284	+ 0·0053	— 250	0·4334	+ 0·0003	0·4331	+ 0·0006
0·4076	0·7719	0·7535	+ 0·0184	— 280	0·7686	+ 0·0033	0·7678	+ 0·0041
0·6077	1·1573	1·1213	+ 0·0360	— 240	1·1549	+ 0·0024	1·1531	+ 0·0042
0·9178	1·7542	1·6888	+ 0·0654	— 195	1·7653	— 0·0111	1·7613	— 0·0071
1·1020	2·1174	2·0240	+ 0·0934	— 190	2·1344	— 0·0170	2·1285	— 0·0111

Nimmt man das arithmetische Mittel aus den letzten Werten von φ_{00} (226), so ergeben sich die unter I aufgeführten Erniedrigungen; berechnet man nach Gewicht, so folgt: $\varphi_{00} = -216.10^6$, und es ergeben sich die unter II aufgeführten Zahlen. Beide Reihen stellen, was die konzentrierten Lösungen anbetrifft, die Beobachtungen nicht ganz befriedigend dar. In der ersten Reihe ist die Differenz gegen die Beobachtung in einem Fall 0·80 %, in der zweiten Reihe 0·53 %, obwohl die Unsicherheit (die durchschnittliche Abweichung der Einzelbeobachtungen vom Mittel) in beiden Fällen 0·37 % nicht übersteigt. Man könnte annehmen, dass φ_{00} mit der Temperatur ziemlich stark variabel ist. Die

[1]) Compt. rend. **120**, 1062 (1895).

Gleichung $\varphi_{00} . 10^{-6} = - 295 - 52\,t$ (t = Grad C.) würde die Beobachtungen gut wiedergeben.

t	$\varphi_{00} . 10^{-6}$ beobachtet	berechnet	t	$\varphi_{00} . 10^{-6}$ beobachtet	berechnet
— 0·09°	—	— 290	— 0·77°	— 280	— 255
— 0·13	—	— 288	— 1·16	— 240	— 235
— 0·19	—	— 285	— 1·75	— 195	— 204
— 0·25	— 250	— 282	— 2·12	— 190	— 185
— 0·43	— 250	— 273			

n_0	Erniedrigung beobachtet	berechnet	Differenz	berechnet	Differenz
0·0470	0·0870°	0·0875°	— 0·0005°	0·0874°	— 0·0004°
0·0705	0·1313	0·1312	+ 0·0001	0·1311	+ 0·0002
0·1000	0·1863	0·1865	— 0·0002	0·1864	— 0·0001
0·1326	0·2475	0·2477	— 0·0002	0·2475	0
0·2314	0·4337	0·4343	— 0·0006	0·4338	— 0·0001
0·4076	0·7719	0·7705	+ 0·0014	0·7702	+ 0·0017
0·6077	1·1573	1·1562	+ 0·0012	1·1584	— 0·0011
0·9178	1·7542	1·7579	— 0·0037		
1·1020	2·1174	2·1143	+ 0·0031		

Sieht man von den beiden konzentriertesten Lösungen ab, so kann man des Temperaturkoeffizienten von φ_{00} entraten und die Beobachtungen mit dem mittlern Wert $-250 . 10^6$ ausgezeichnet darstellen. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Abfall von φ_{00} in den konzentriertesten Lösungen darauf hindeutet, dass die von Jahn aufgestellte Formel, wenigstens für hochmolekulare Körper, nicht bis zur normalen Lösung gilt.

Eine zweite Möglichkeit, die Abweichungen, welche die Glukoselösungen von der Theorie zeigen, zu erklären, wäre die Annahme einer konstanten Hydratation. Diese Annahme hat an sich nichts Unwahrscheinliches, da sich das Anhydrid der Glukose mit kaltem Wasser unter Wärmeentwicklung sofort zu Monohydrat umsetzt. Wird pro Molekül Glukose 1 Molekül Wasser gebunden, so stimmen die beobachteten Gefrierpunktserniedrigungen mit der Theorie weit besser überein, aber die Abweichungen verschwinden selbst in den mittlern Konzentrationen nicht, sondern gehen nur auf etwa die Hälfte zurück. In einer normalen Lösung würde sich für ein Monohydrat eine ungefähr um 2 % grössere Erniedrigung berechnen, als für ein Anhydrid; meine Abweichungen in diesem Konzentrationsgebiet betragen aber etwa 4 %, und man müsste den Rest der Abweichung wieder durch Wechselwirkung erklären; nur würden die φ_{00} kleinere Werte erhalten, etwa $-120 . 10^6$. Die Ab-

weichungen würden nahezu verschwinden, wenn man ein Dihydrat in Lösung annähme. Ein solches ist aber nicht isoliert, und vor allem ist es wenig wahrscheinlich, dass die einfachen Gesetze noch für Lösungen gelten, in denen auf nur 50 Wassermolekeln ein so grosses fremdes Molekül kommt wie das der Glukose.

Essigsäure (60·04).

0·5319	0·08907	0·1691°	1·899°
0·5569	0·09329	0·1779	1·907
0·6145	0·10298	0·1964	1·907
0·5678 %	0·09511-norm.	0·1811°	1·904° ± 0·002°
0·7971	0·1338	0·2525°	1·887°
0·7979	0·1340	0·2553	1.905
0·8162	0·1371	0·2609	1·903
0·8164	0·1374	0·2618	1·905
0·8069 %	0·1356-norm.	0·2576°	1·900° ± 0·003°
1·6253	0·2752	0·5115°	1·859°
1·6338	0·2766	0·5142	1·859
1·6372	0·2772	0·5164	1·863
1·6321 %	0·2763-norm.	0·5140°	1·860° ± 0·001°
2·4064	0·4107	0·7559°	1·841°
2·4219	0·4134	0·7564	1·830
2·4142 %	0·4120-norm.	0·7562°	1·835° ± 0·004°
6·463	1·1507	2·0697°	1·799°
6·509	1·1596	2·0933	1·805
6·541	1·1657	2·1012	1·804
6·504 %	1·1587-norm.	2·0881°	1·802° ± 0·001°

Ich habe in den verdünntesten Lösungen erheblich kleinere Erniedrigungen gefunden als Roloff[1]) und grössere als Loomis[2]). Nach Loomis würde schon in einer $^1/_{20}$-norm. Lösung die elektrolytische Dissociation durch die Association zu Doppelmolekeln verdeckt, was unwahrscheinlich ist. In den konzentriertesten Lösungen ist die Übereinstimmung zwischen den einzelnen Beobachtern besser. Ich lasse eine Zusammenstellung aller Daten folgen; alle Normalitäten sind nach den von mir bestimmten spezifischen Gewichten auf das Raoultsche Schema umgerechnet (siehe Seite 557).

Eine zahlenmässige Diskussion meiner Resultate ist kaum möglich, weil die elektrolytische Dissociation und die Association zu Doppelmolekeln die Verhältnisse zu sehr komplizieren. Die konzentrierteste

[1]) Diese Zeitschr. **18**, 582—584 (1895).
[2]) Wied. Ann. **60**, 540 (1897).

n_0	Erniedrigung	Molekularerniedrigung	Beobachter	n_0	Erniedrigung	Molekularerniedrigung	Beobachter
0·01002	0·0196°	1·96°	*Loomis*	0·343	0·655°	1·908°	*Arrhenius*
0·02004	0·0375	1·87	—	0·4120	0·7562	1·835	*Roth*
0·03008	0·0559	1·859	—	0·418	0·795	1·902	*Roloff*
0·05019	0·0928	1·849	—	0·5135	0·9378	1·826	*Loomis*
0·09511	0·1811	1·904	*Roth*	0·882	1·61	1·83	*Arrhenius*
0·1006	0·1860	1·849	*Loomis*	1·0556	1·886	1·787	*Loomis*
0·1356	0·2576	1·900	*Roth*	1·080	1·922	1·780	*Abegg*
0·136	0·268	1·97	*Arrhenius*	1·1587	2·0881	1·802	*Roth*
0·2023	0·3732	1·845	*Loomis*	1·349	2·425	1·797	*Roloff*
0·208	0·406	1·95	*Roloff*	1·462	2·641	1·806	—
0·2763	0·5140	1·860	*Roth*	1·500	2·68	1·788	*Arrhenius*
0·3050	0·5629	1·846	*Loomis*				

Lösung ist noch zu etwa 0·4 % dissociiert; man kann also nicht, unter Vernachlässigung der Dissociation, eine Associationskonstante berechnen. Auch dürften hier die einfachen Gesetze keine Gültigkeit mehr haben. Bei den verdünntesten Lösungen, in denen man von Association und auch von Wechselwirkungen absehen kann, macht ein kleiner Fehler in der Gefrierpunktserniedrigung die Berechnung einer Dissociationskonstante illusorisch. Von der dritten Lösung ab macht sich die Association geltend. Nach dem Leitvermögen beträgt hier der Dissociationsgrad etwa 0·9 %; daraus würde sich eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·516° berechnen, während ich 0·514° gefunden habe. Schätzungsweise sind in der 0·4-norm. Lösung 94 % und in der 1·16-norm. Lösung 90 % der Essigsäure als einfache Molekeln vorhanden.

Thioharnstoff (76·18).

1·503	0·2004	0·3672°	1·832°
1·504	0·2005	0·3645	1·818
1·507	0·2008	0·3652	1·819
1·505 %	0·2006-norm.	0·3656°	1·823° ± 0·0003°
2·904	0·3925	0·6758°	1·722°
2·914	0·3940	0·6820	1·731
2·909 %	0·3933-norm.	0·6789°	1·726° ± 0·004°

Hier sind die Abweichungen von der Theorie sehr gross und lassen sich weder durch Wechselwirkung, noch durch Association allein erklären.

n_0	Erniedrigung gefunden	Erniedrigung berechnet	Differenz	$\varphi_{00} . 10^{-6}$	Berechnet mit $\varphi_{00} = 635 . 10^6$	Differenz	
0·2006	0·3656°	0·3713°	— 0·0057°	+ 353	0·3610°	+ 0·0046°	= ca. 1·3 %
0·3933	0·6789	0·7271	— 0·0482	+ 776	0·6873	— 0·0088	

Nach Gewicht berechnet: $+ 635 . 10^6$

Die Verschiedenheit der beiden Werte von φ_{00} ist zu gross, um sie der geringen Veränderung der Temperatur auf Rechnung setzen zu können; anderseits sind Fehler von mehr als 0·5 % in der Analyse oder der Temperaturbestimmung ausgeschlossen.

Nimmt man Association an und berechnet auf Grund des einfachen van't Hoffschen Gesetzes die Konzentration der Doppelmolekeln in beiden Lösungen, so erhält man 0·0031 und 0·0262 Mole in 1000 g Wasser; die „Associationskonstanten" sind dann 3·05 und 1·11! Der Fall liegt also ähnlich wie bei konzentrierten Lösungen starker Elektrolyte, man müsste ausser der Dissociation noch Wechselwirkungen annehmen, um zu Konstanten zu gelangen, und die Gleichungen würden bei einigermassen konzentrierten Lösungen sehr unhandlich. Da ausserdem die Analysen des Thioharnstoffs recht zeitraubend und nicht so genau sind wie die Gefrierpunktsbestimmungen, habe ich die Substanz nicht weiter untersucht.

Glykokoll (75·09).

0·5819	0·07794	0·1451°	1·862°
0·5861	0·07851	0·1459	1·858
0·5840 %	0·07822-norm.	0·1455°	1·860° ± 0·002°
0·7609	0·1021	0·1875°	1·836°
0·7787	0·1045	0·1904	1·822
0·8052	0·1081	0·1967	1·820
0·7816 %	0·1049-norm.	0·1915°	1·826° ± 0·003°
1·406	0·1900	0·3468°	1·825°
1·434	0·1938	0·3545	1·829
1·476	0·1996	0·3675	1·841
1·529	0·2068	0·3777	1·826
1·461 %	0·1976-norm.	0·3616°	1·830° ± 0·002°
3·053	0·4193	0·7468°	1·781°
3·074	0·4223	0·7521	1·781
3·116	0·4283	0·7573	1·768
3·081 %	0·4233-norm.	0·7521°	1·777° ± 0·003°
4·052	0·5625	0·9822°	1·746°
4·118	0·5720	0·9939	1·738
4·085 %	0·5673-norm.	0·9881°	1·742° ± 0·003°
4·804	0·6720	1·1487°	1·709°
4·876	0·6826	1·1755	1·722
4·840 %	0·6773-norm.	1·1621°	1·516° ± 0·004°
6·237	0·8860	1·4854°	1·677°
6·272	0·8912	1·5038	1·687
6·352	0·9034	1·5290	1·692
6·287 %	0·8935-norm.	1·5061°	1·685° ± 0·003°

Hier liegt der Fall umgekehrt wie bei Thioharnstoff. Die Abweichungen von der Theorie lassen sich numerisch ebenso gut durch die Jahnsche Formel wie durch Association erklären; beide Annahmen sind gleich wahrscheinlich; denn Association würde bei einem Derivat der Essigsäure nicht überraschen. Nimmt man Wechselwirkungen an, so würde man mit einem konstanten Wert von φ_{00} auskommen.

n_0	Erniedrigung beobachtet	Erniedrigung berechnet	Differenz	$\varphi_{00} . 10^{-6}$	Berechnet mit $\varphi_{00} = +441 . 10^6$	Differenz
0·0782	0·1455°	0·1450°	+ 0·0005°	—	0·1439°	+ 0·0014°
0·1049	0·1915	0·1944	— 0·0029	+ 660	0·1925	— 0·0010
0·1976	0·3616	0·3660	— 0·0044	+ 280	0·3591	+ 0·0025
0·4233	0·7521	0·7824	— 0·0303	+ 350	0·7442	+ 0·0079
0·5673	0·9881	1·0472	— 0·0591	+ 457	0·9902	— 0·0021
0·6773	1·1621	1·2490	— 0·0860	+ 472	1·1677	— 0·0056
0·8935	1·5061	1·6444	— 0·1383	+ 431	1·5030	+ 0·0031
				+ 441		

Die Abweichungen sind nicht unerheblich, aber regellos positiv und negativ. Da die Substanz nicht ganz homogen war, ist die Unsicherheit hier etwas grösser als in den andern Versuchsreihen. — Associiert die Substanz in konzentriertern Lösungen, so kann man aus den Gefrierpunktserniedrigungen unter Zugrundelegung des einfachen logarithmischen Gefriergesetzes nach dem bekannten Schema die Konzentration der Doppelmolekeln und der einfachen Molekeln ($2n_1$) berechnen. Ergibt die Analyse die Anzahl der gesamten Molekeln zu n_0, und die Gefrierpunktserniedrigung dieselbe Grösse zu $\frac{n_0}{2} + n_1$, so ist die Anzahl der Doppelmolekeln $\frac{n_0}{2} - n_1$, und der Ausdruck $\frac{n_1^2}{\frac{n_0}{2} - n_1} = K$ soll konstant sein.

n_0	0·07822	0·1049	0·1976	0·4233	0·5673	0·6773	0·8935
$\frac{n_0}{2} - n_1$	— 0·00025	0·0016	0·0024	0·0164	0·0322	0·0473	0·0757
K	—	1·6	3·9	2·32	1·96	1·79	1·82

Die Konstanz von K ist befriedigend. Setze ich $K = 1·86$ und berechne n_1 aus der Formel $n_1 = \sqrt{\frac{K n_0}{2} + \frac{K^2}{4}} - \frac{K}{2}$, so ergeben sich folgende Erniedrigungen (siehe Seite 560):

Die Summe der Abweichungen ist etwas kleiner als bei der Annahme von Wechselwirkung, auch unterscheiden sich die drei Präparate deutlich voneinander. Die Lösung A und B war aus umkristallisiertem, C, D, E aus einer ersten Lieferung von ungereinigtem, Lö-

n_0	$\left(\frac{n_0}{2}+n_1\right)$		Erniedrigung		Differenz	
	beobachtet	berechnet	beobachtet	berechnet		
0·07822	0·07847	0·07744	0·1435°	0·1436°	+ 0·0019°	A.
0·1049	0·1033	0·1036	0·1915	0·1920	— 0·0005	B.
0·1976	0·1952	0·1929	0·3616	0·3572	+ 0·0044	C.
0·4233	0·4069	0·4035	0·7521	0·7459	+ 0·0062	D.
0·5673	0·5351	0·5337	0·9881	0·9854	+ 0·0027	E.
0·6773	0·6300	0·6313	1·1621	1·1646	— 0·0025	F.
0·8935	0·8178	0·8190	1·5061	1·5083	— 0·0022	G.

sung *F* und *G* aus einer zweiten Lieferung von ungereinigtem Glykokoll dargestellt. Indessen ist es zweifelhaft, ob man die einfachen Dissociations- und Gefriergesetze ohne Zusatzglieder auf so konzentrierte Lösungen, wie die letzten sind, anwenden kann. Zunächst muss die Frage, ob sich die Abweichungen von der Theorie besser durch Association ohne Wechselwirkung oder durch Wechselwirkung normaler Moleküle erklärt, offen bleiben.

Es ist von Interesse, das Glykokoll mit einem zweiten Amidokörper zu vergleichen, der zu kleine Gefrierpunktserniedrigungen gibt, dem Anilin[1]). Loomis erklärt seine zu kleinen Werte durch Association; in einer 0·2-norm. Lösung wären dann nur 88°/₀ des gelösten Anilins als einfache Molekeln vorhanden. Nach Ramsay und Shields[2]) gehört das Anilin aber zu den normalen Substanzen. Man kann die Abweichungen vom Gefriergesetz, ohne Association anzunehmen, gut durch Wechselwirkung erklären und erhält Werte von φ_{00}, die in Anbetracht der kleinen Differenzen, aus denen sie berechnet sind, als konstant bezeichnet werden können.

n_0	Erniedrigung		Mol. Erniedr	Differenz	$\varphi_{00}.10^{-6}$
	beobachtet	berechnet			
0·0100	0·0185°	0·0186°	1·85 °	— 0·0001°	—
0·0201	0·0372	0·0373	1·85	— 0·0001	—
0·0503	0·0914	0·0933	1·82	— 0·0019	1900
0·1011	0·1811	0·1874	1·791	— 0·0063	1500
0·2038	0·3549	0·3774	1·741	— 0·0215	1300

Chloralhydrat (165·38).

3·246	0·2028	0·3740	1·844°
3·332	0·2110	0·3940	1·867
3·411	0·2135	0·3981	1·865
3·423	0·2143	0·4011	1·812
3·353°/₀	0·2104-norm.	0·3918°	1·862° ± 0·004°

[1]) Loomis, diese Zeitschr. **32**, 601 (1900). [2]) Diese Zeitschr. **12**, 466 (1893).

6·344	0·4096	0·7590°	1·853°
6·436	0·4159	0·7689	1·849
6·459	0·4175	0·7776	1·863
6·413%	0·4143-norm.	0·7685°	1·855° ± 0·003°
9·214	0·6137	1·1366°	1·852°
9·298	0·6198	1·1434	1·845
9·520	0·6362	1·1725	1·843
9·344%	0·6232-norm.	1·1508°	1·847° ± 0·002°
11·844	0·8124	1·5046°	1·852°
12·238	0·8432	1·5685	1·860
12·660	0·8764	1·6266	1·855
12·247%	0·8440-norm.	1·5666°	1·856° ± 0·002°
13·934%	0·9790-norm.	1·8197°	1·859°
15·767	1·1318	2·0998°	1·855°
15·820	1·1363	2·1213	1·867
15·839	1·1380	2·1296	1·871
15·809%	1·1354-norm.	2·1169°	1·864° ± 0·003°
16·136	1·1634	2·1702°	1·865°
16·304	1·1780	2·2018	1·869
16·220%	1·1707-norm.	2·1860°	1·867° ± 0·002°
19·329	1·4487	2·7275°	1·883°
19·462	1·4610	2·7655	1·893
19·675	1·4810	2·8051	1·894
19·489%	1·4636-norm.	2·7660°	1·890° ± 0·002°

Die von Arrhenius und Abegg angegebenen Erniedrigungen sind zu gross. Nach ihren Angaben liegen die molekularen Erniedrigungen für die 0·3—1·3-norm. Lösungen zwischen 1·91 und 1·93°. Untereinander stimmen die Reihen beider Forscher gut. Meine Werte sind denen von Loomis sehr ähnlich. Loomis[1]) findet für eine 0·1009-norm. Lösung 1·859°, für eine 0·2035-norm. 1·848° und für eine 1·103-norm. 1·859°. Die Abweichungen von der Theorie sind nicht gross, aber es ist auffallend, dass die molekulare Erniedrigung bei mir durch ein deutliches Minimum geht. Ich vermutete anfangs, dass die Analysenmethode in den verdünntesten Lösungen etwas zu kleine Werte ergibt, aber, wie oben erwähnt, ist die Umsetzung des Chloralhydrats mit der Kalilauge auch in der 0·2-norm. Lösung vollkommen quantitativ. Aus einem andern Grunde ist der Wert für die 0·2-norm. Lösung mit einer gewissen Unsicherheit behaftet. Die Kapillare des Thermometers hatte an dieser Stelle, was erst zu spät bemerkt wurde, eine kleine Rauhheit, die

[1]) Diese Zeitschr. 32, 600 (1900).

bei zwei in die obige Zusammenstellung nicht aufgenommenen Lösungen eine sehr langsame Einstellung und später ein Springen des Meniskus verursachte. (Durch das Fortlassen jener Lösungen ist das Resultat in keiner Weise verändert.) Bei der Lösung, deren molekulare Erniedrigung am meisten aus der Reihe herausfällt, der 0·623-norm., sind keinerlei Unregelmässigkeiten bemerkt worden. Diese Lösung gibt sonderbarer Weise fast die theoretische Erniedrigung (1·1508° statt 1·1498°). Ich kann das Minimum der molekularen Erniedrigung nicht erklären, möchte aber bemerken, dass auch bei Loomis die molekularen Erniedrigungen für Chloralhydrat relativ stark schwanken.

Berechnet man aus den Abweichungen von der Theorie die Werte von φ_{00}, so erhält man:

n_0	Erniedrigung		Diff.	$\varphi_{00} . 10^{-6}$	Ber. mit $\varphi_{00} = -64.10^{-6}$	Differenz
	beobachtet	berechnet				
0·2104	0·3978°	0·3896°	+ 0·0022°	—	0·3910°	+ 0·0008°
0·4143	0·7685	0·7658	+ 0·0027	—	0·7702	— 0·0017
0·6232	1·1508	1·1498	+ 0·0010	—	1·1598	— 0·0090
0·8440	1·5666	1·5541	+ 0 0125	— 44	1·5725	— 0·0059
0·9790	1·8197	1·8004	+ 0·00193	— 50	1·8251	— 0·0054
Loomis 1·103	2·050	2·026	+ 0·0024	— 49	2·057	— 0·007
1·1354	2·1169	2·0852	+ 0·0317	— 61	2·1185	— 0·0016
1·1707	2·1860	2·1494	+ 0·0366	— 67	2·1848	+ 0·0012
1·4636	2·7660	2·6801	+ 0·0859	— 100	2·7354	+ 0·0306

Bei der mittelsten und der letzten Lösung übersteigen die Differenzen zwischen den beobachteten und den mit dem mittlern Wert von φ_{00} berechneten Zahlen die Versuchsfehler.

Es bleiben, wie bei der Glukose, als Auswege die beiden Annahmen, dass φ_{00} einen sehr grossen Temperaturkoeffizienten hat, oder dass die Formel für die konzentrierteste Lösung nicht mehr brauchbar ist. Das Anwachsen von φ_{00} mit fallender Temperatur ist sehr regelmässig, aber der Temperaturkoeffizient wäre enorm gross. Man könnte z. B. für Temperaturen zwischen — 1·2 und — 2·8° setzen: $\varphi_{00} . 10^{-6} = + 38{\cdot}5 - 49{\cdot}4\,t$ (t = GradeC). Diese Gleichung dürfte aber nicht extrapoliert werden. Denn für eine etwa 0·4-norm. Lösung würde $\varphi_{00} = 0$ werden und bei höhern Temperaturen immer steigende positive Werte annehmen, d. h. die verdünntesten Lösungen würden, was jeder Theorie und Erfahrung widerspricht, anormaler sein als konzentriertere. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsintervalles gibt die Jahnsche Formel mit den nach der obigen Gleichung berechneten φ_{00} trotz der kleinen Extrapolation die Beobachtungen gut wieder.

n_0	Erniedrigung		Differenz
	beobachtet	berechnet	
0·2104	0·3198°	0·3893°	+ 0·0025°
0·4143	0·7685	0·7638	+ 0·0027
0·6232	1·1508	1·1527	— 0·0019
0·8440	1·5666	1·5652	+ 0·0014
0·9790	1·8197	1·8201	— 0·0004
Loomis 1·103	2·050	2·507	— 0·0070
1·1354	2·1169	2·1195	— 0·0026
1·1707	2·1860	2·1877	— 0·0017
1·4636	2·7660	2·7647	+ 0·0013

Doch muss betont werden, dass die Formel durch die Einschiebung eines so unwahrscheinlich grossen Temperaturkoeffizienten jede theoretische Bedeutung verliert und auf das Niveau einer empirischen Interpolationsformel herabsinkt. Sieht man von der letzten Lösung ab oder nimmt sogar wie bei der Glukose an, dass die Formel nur bis zu etwa normalen Lösungen gilt, so genügt ein konstanter Wert von φ_{00} (-56, resp. -47.10^6), um die Beobachtungen darzustellen. Ein leiser Gang ist zwar vorhanden, doch ist die Differenz zwischen den beobachteten und berechneten Werten nur bei der 0·6-norm. Lösung grösser als die Versuchsfehler; sie würde 0·65, resp. 0·55% vom Wert betragen.

Resultate.

Es werden die Gründe für die von der Theorie abweichenden Gefrierpunktserniedrigungen in konzentrierten Lösungen diskutiert; zwei Fälle, in denen abnorme Gefrierpunktserniedrigungen und Löslichkeitsbeeinflussung Hand in Hand gehen, werden durchgerechnet; die benutzte Bestimmungsmethode, mit den in Betracht kommenden Korrektionen und Analysen wird besprochen. Von den untersuchten Substanzen (Glukose, Essigsäure, Thioharnstoff, Glykokoll und Chloralhydrat) verhält sich keine normal. Essigsäure gibt in konzentrierten Lösungen infolge von Association, Glykokoll infolge von Association oder Wechselwirkung zu kleine Erniedrigungen. Beim Thioharnstoff konnten die zu kleinen Gefrierpunktserniedrigungen nicht quantitativ erklärt werden. Chloralhydrat und Glukose geben zu grosse Erniedrigungen. Bis zur normalen Lösung etwa können die Beobachtungen durch Wechselwirkung mit konstanter Funktion φ_{00} erklärt werden. Nimmt man an, dass das von Jahn erweiterte van't Hoffsche Gefriergesetz für noch konzentriertere Lösungen gilt, so würde die Wechselwirkung mit der Temperatur enorm variabel sein. Die Gültigkeitsgrenze der Formel ist für die Glukose noch enger gezogen als für das Chloralhydrat. Aus den

Beobachtungen anderer Forscher werden teils positive, teils negative Werte von φ_{00} berechnet, die in verdünnten Lösungen von guter Konstanz sind.

Frisch dargestellte, konzentrierte Lösungen von Glukose geben zu kleine Erniedrigungen, die mit der Zeit zu konstanten Endwerten ansteigen.

Es ist mir zum Schluss eine angenehme Pflicht, meinen verehrten Lehrern und Vorgesetzten, Herrn Geheimrat Landolt und Herrn Prof. Jahn für ihr gütiges Interesse an der Arbeit und für die grosse Bereitwilligkeit, mit der sie mir die Apparate und Mittel des Institutes zur Verfügung stellten, herzlich zu danken.

Berlin, II. Chemisches Institut.

Studien an übersättigten Lösungen.

Von

George Jaffé.

(Mit 4 Figuren im Text.)

I. Einleitung.

Die Frage nach der Kristallisationsursache übersättigter Lösungen ist von Violette und Gernez[1]) übereinstimmend dahin beantwortet worden, dass nur ein Kristall des gelösten Salzes — oder ein ihm isomorpher — Kristallisation hervorruft. Dieses Resultat ist jedoch nur bedingt richtig; nämlich nur für solche Temperaturkonzentrationsgebiete, wo übersättigte Lösungen überhaupt existenzfähig sind. Die Frage, ob diese Gebiete begrenzt sind, ist von dem genannten und allen frühern Forschern nur gestreift worden. Violette stellte zwar einige diesbezügliche Versuche an und fand (übereinstimmend mit ältern Beobachtungen von Löwel), dass übersättigte Glaubersalzlösungen unter allen Umständen bei — 8° kristallisieren. Er stellte darum auch als erstes seiner Resultate den Satz auf[2]): „Das Gebiet der Übersättigung liegt für Glaubersalz zwischen — 8° und + 34°." Da er aber den Konzentrationseinfluss nicht berücksichtigt (er gibt nirgends den Grad der Übersättigung seiner Lösungen an), konnte seine Auffassung nicht die endgültige bleiben. De Coppet[3]) war der erste, welcher die Existenzgrenze übersättigter Lösungen eingehender studierte. Er stellte Versuche in der Weise an, dass er Glaubersalzlösungen von verschiedenem Salzgehalt in zugeschmolzenen Röhren langsam erniedrigten Temperaturen aussetzte und die Temperatur des Bades aufzeichnete, bei welcher das erste Auftreten eines Kristalls beobachtet wurde. Das Ergebnis seiner Versuche lässt sich kurz dahin zusammenfassen, dass die freiwillige Ausscheidung des Salzes bei um so tiefern Temperaturen erfolgt, je verdünnter die Lösung ist. Im Anschluss an diese und

---

[1]) Vergl. zur Geschichte des Gegenstandes und zum Folgenden den Abschnitt in Ostwalds Lehrbuch der allgem. Chem. 2², 704 ff. Daselbst auch die Litteratur.

[2]) Ann. sc. de l'école norm. sup. 3, 252 (1866).

[3]) Bull. Soc. Chim. 17, 146 (1872); (3) 25, 388 (1901).

andere Versuche stellte er dann eine kinetische Hypothese zur Erklärung der freiwilligen Kristallisation auf, indem er den Satz formulierte, dass „zur Bildung des festen Salzes ein günstiges Zusammentreffen der erforderlichen Moleküle nötig sei, und dass dieses Zusammentreffen um so eher einträte, je weiter der Stoff vom Sättigungspunkte sich im Sinne einer Überschreitung entfernt hat“[1]).

Ostwald[2]) hat dann darauf hingewiesen, dass weder de Coppets Versuche, noch seine Theorie ausreichend erscheinen, die Frage aufzuklären, und hat klargestellt, wie die Verhältnisse nach dem bisherigen Stande der Kenntnisse zu deuten sind. Durch die Versuche Löwels und seiner Nachfolger sei festgestellt, dass es zwei Arten von übersättigten Lösungen gäbe; solche, die sich dauernd halten lassen, und solche, die sofort kristallisieren; jene nennt Ostwald metastabil, diese labil. Ein Übergang zwischen beiden sei auf zweierlei Weise denkbar. Entweder es gibt eine scharfe Grenze, derart, dass für eine gegebene Temperatur alle Lösungen von einer ganz bestimmten Konzentration abwärts haltbar sind, und zwar beliebig lange, oberhalb dieser Konzentration aber sofort kristallisieren; zu jeder Temperatur gibt es eine solche Konzentration, und ihre Gesamtheit bildet in der Temperaturkonzentrationsebene eine Kurve: die „metastabile Grenze.“ Oder man kann annehmen, dass „ein metastabiler Zustand in der angenommenen Art überhaupt nicht existiert, und der ganze Unterschied zwischen Lösungen, die kristallisieren, und denen, die es nicht tun, nur ein zeitlicher ist. Demnach würde jede übersättigte Lösung früher oder später freiwillig kristallisieren, und die verschiedenen übersättigten Lösungen würden sich nur durch die dazu erforderliche Zeit unterscheiden.“

Auch bei dieser Annahme kann man aber noch zwei Möglichkeiten unterscheiden. Trägt man nämlich für eine feste Temperatur in einer Koordinatenebene die Konzentrationen als Abscissen und die Existenzdauer der zugehörigen übersättigten Lösung als Ordinate auf, so erhält man nach der gemachten Annahme eine stetige Kurve, die sich irgendwo ins Unendliche erstreckt, denn mindestens bei der Sättigungskonzentration c_0 wird die Existenzdauer der Lösung unbeschränkt gross. (Für den zuerst betrachteten Fall einer metastabilen Grenze würde diese Kurve unstetig werden, nämlich bis zur Grenzkonzentration in der Abscissenachse, und von jener an im Unendlichen verlaufen.) Im Falle einer stetigen Kurve liegen nun noch die beiden Möglich-

[1]) Ostwald, loc. cit. S. 752. Originalabh.: Ann. Chim. Phys. (5) 6, 275 (1875).
[2]) Loc. cit. S. 780—784.

keiten vor, dass sich die Kurve entweder der zu c_0 oder der zu einer andern Konzentration ($c_1 > c_0$) gehörigen Ordinate asymptotisch nähert. Im ersten Falle gibt es gar keine metastabilen Lösungen, also auch keine metastabile Grenze, im zweiten Falle aber liegt zwischen c_0 und c_1 ein Gebiet, in welchem übersättigte Lösungen unbegrenzt beständig sind. Dieses Gebiet dürfen wir dann wieder als metastabil ansprechen; man könnte auch die Gesamtheit der Punkte c_1 (für alle Temperaturen) als „metastabile Grenze zweiter Art" bezeichnen; das soll hier aber nicht geschehen, und es soll von einer metastabilen Grenze nur dann gesprochen werden, wenn das labile Gebiet vom metastabilen durch eine Unstetigkeit getrennt ist. Die Entscheidung der Frage, ob es eine Grenze in diesem Sinne gibt, war nach den bisherigen Erfahrungen nicht möglich; und die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, diesen Punkt wenn möglich aufzuklären.

II. Versuche erster Art (bei konstanter Temperatur).

Die Untersuchung kann nach zwei wesentlich verschiedenen Methoden erfolgen, entweder man sucht, wie de Coppet, durch langsames Abkühlen die Temperatur zu erreichen, bei der sofortige Kristallausscheidung beginnt, oder man misst bei konstanter Temperatur die Zeiten, nach denen verschieden konzentrierte Lösungen freiwillig kristallisieren. Zunächst wurden nur Versuche der zuletzt charakterisierten Art angestellt. Diejenige Substanz, welche bisher bei Übersättigungsversuchen am meisten Verwendung gefunden hat, ist das Natriumsulfat, da jedoch die drei Kristallformen dieses Salzes von verschiedenem Wassergehalt Komplikationen bedingen, wurde fürs erste von seiner Untersuchung abgesehen, und die Auswahl unter solchen Salzen getroffen, die wasserfrei kristallisieren. Nach (nicht veröffentlichten) Versuchen von Prof. Ostwald schien der gewöhnliche Salpeter KNO_3 die meiste Aussicht auf Erfolg zu bieten; und darum wurde vorläufig nur mit diesem Salze experimentiert.

1. Methode.

Die Technik des Verfahrens, welche angewandt wurde, rührt von Prof. Ostwald her und war kurz folgende: Sehr dünnwandige Glasrohre von 6—8 mm Weite wurden in Abständen von 2—3 cm kapillar ausgezogen, so dass Gefässchen von der Form Fig. 1 entstanden. Vor Gebrauch wurden die Spitzen der Kapillaren abgebrochen, dann wurde die heisse Lösung — nach vorausgegangener Filtration — in das Röhrchen gesaugt und zunächst das obere Ende zugeschmolzen.

Um nun zu verhindern, dass sich an der untern Kapillare durch Eintrocknen Kristallkeime bilden, wurde dieselbe schnell aus der Lösung für einen Augenblick in heisses Wasser gebracht und dann, während sich die Lösung durch Abkühlen in der Kapillare zurückzog, nochmals für kurze Zeit in Wasser gebracht. Dadurch wurde erzielt, dass sich ein Wassertropfen, durch einen kleinen Luftraum von der Lösung getrennt, in der Kapillare befand (siehe Figur 1); erst unter diesem Tropfen wurde die Kapillare zugeschmolzen. Der Wassertropfen schützte die Lösung vor Infektion durch Kristallkeime, die, wie sich gezeigt hatte, beim Zuschmelzen stets entstehen und sonst leicht in die Lösung gelangen können. Um das ganze Verfahren des Einfüllens zu beschleunigen, wurde unmittelbar vor Beginn der Füllung das obere Ende des Röhrchens mit der Sparflamme eines Bunsenbrenners erwärmt; befeuchtete man dieselbe Stelle dann nach dem Einsaugen der Lösung mit einem nassen Finger, so zog sich die Flüssigkeit schneller zurück. Auf diese Weise gelang es bei einiger Übung leicht, ein bis zwei Röhrchen in der Minute zu füllen. Zum Schluss wurde noch die obere Kapillare umgebogen, um ein bequemes Aufhängen zu ermöglichen.

Fig. 1.

Die gefüllten Röhrchen, und zwar meist ein Dutzend von gleicher Konzentration, wurden in ein Bad von konstanter Temperatur gebracht und die Zeit notiert, nach der freiwillige Kristallisation erfolgte. Als Bad diente ein Thermostat aus Glas, der mit Luft gerührt und auf 20° gehalten wurde. Mit Hilfe eines Thermoregulators und eines passend regulierten Wasserstroms wurde der Thermostat leicht auf 0·05°—0·1° konstant gehalten.

2. Resultate der ersten Versuche.

Es fragt sich nun, wie die erhaltenen Versuchsresultate zu verwerten sind: ob die höchste überhaupt bei einer gewissen Konzentration beobachtete „Lebensdauer" entscheidend ist für die Fähigkeit der betreffenden Lösung, Übersättigungen zu bilden, oder vielmehr der Mittelwert aus möglichst vielen Einzelbeobachtungen, oder irgend eine andere Funktion der Einzeldaten. Es ist nicht möglich, diese Frage zu beantworten, bevor nicht die Frage gelöst ist, welche dieser ganzen Untersuchung zu Grunde liegt, die Frage nach der Existenz einer metastabilen Grenze. Gibt es eine solche, so dürfen Lösungen im metastabilen Gebiet überhaupt nicht freiwillig kristallisieren, und alle beobachteten endlichen Lebensdauern sind Folgen unkontrollierter Ein-

flüsse, also Versuchsfehler. Ist dagegen die Erscheinung des freiwilligen Kristallisierens Zeitfunktion, so kämen allerdings „mittlere Lebensdauern" in Betracht; aber die beobachteten Werte müssten einem Mittelwerte nahe liegen; der mittlere Fehler dürfte nicht gar zu gross sein. Mit beiden Möglichkeiten stimmen die Beobachtungen gleich schlecht überein; sie zeigen in weiten Konzentrationsgebieten nur endliche Lebensdauern, und zwar solche, die sehr verschieden vom Mittelwert sind. Es zeigt sich schon daraus, dass diese Versuche als grob zu gelten haben, und die Ergebnisse sollen darum nur kurz angegeben werden. Salpeter besitzt bei 20° eine Löslichkeit von 31·2 Teilen Salz auf 100 Teile Wasser. Die beobachteten längsten und mittlern Lebensdauern von je 24 Stück (bei 41, 42, 46, 49 % von nur 12 Stück) waren:

Konzentration:	41	42	43	44	45
Mittlere Lebensdauer in Tagen:	25·1	16·3	16·5	12·9	8·6
Längste beobachtete Lebensdauer in Tagen:	$m =$ 37	27	35	31	34
Nach m Tagen waren noch nicht kristallisiert:	6	5	8	5	4

Konzentration:	46	47	48	49	50	51
Mittlere Lebensdauer in Tagen:	5	1·2	0·9	1	1·6	$<$ 5 Minuten
Längste beobachtete Lebensdauer in Tagen:	18	8	3	3	6	$<$ 5 Minuten

3. Diskussion der Resultate.

Bei den ersten fünf Konzentrationen 41—45 waren bei Abbruch der Versuche noch nicht alle Röhrchen kristallisiert; die angegebenen Zahlen für die mittlern und längsten Lebensdauern sind also untere Grenzen.

Aus allen Versuchen ergibt sich ein stetiges Abnehmen der Haltbarkeit von übersättigten Lösungen mit steigender Konzentration. Dass die Zahlen verhältnismässig gut zusammenpassen und ein stetiges Abnehmen zeigen, ist nur Zufall. Denn vergleicht man die Mittelwerte von verschiedenen Serien gleicher Konzentration, die aber von verschiedenen Proben übersättigter Lösungen herrühren, so zeigen sich grosse Abweichungen; z. B. ergab ein Dutzend Röhrchen von der Konzentration 44 ein Mittel von 7 Tagen, und ein anderes Dutzend ein Mittel von 18·8 Tagen. Dieser Umstand beweist, dass es unter gewissen

unbekannten Bedingungen möglich ist, haltbarere Lösungen zu erzielen, als unter andern Bedingungen; dasselbe lässt sich daraus schliessen, dass die Konzentration 50 (es sind immer Teile Salz auf 100 Teile Wasser gemeint) in obiger Versuchsreihe lebensfähiger war, als die beiden vorhergehenden Konzentrationen.

Es wurde schon oben erwähnt, dass die einzelnen Röhrchen einer und derselben Serie vom Mittel sehr weit abweichende Lebensdauern ergaben, und es liegt daher nahe, die Resultate daraufhin anzusehen, wie sich die Zeitpunkte der einzelnen Kristallisationen auf den ganzen beobachteten Zeitraum verteilen. Graphisch kann man das in der Weise zur Anschauung bringen, dass man statistische Kurven zeichnet. Konstruiert man in einer Koordinatenebene, deren Abscissenachse die Zeit darstellt, eine solche Kurve $f(t)$, dass die von der Kurve, zwei Ordinaten $f(t_1)$ und $f(t_2)$ und der Zeitachse begrenzte Fläche, also $\int_{t_1}^{t_2} f(t)\,dt$, proportional wird der Anzahl von Kristallisationen, welche im Zeitraum $t_2 - t_1$ erfolgt sind, also der „Sterblichkeit" in diesem Zeitraum, so gibt die Kurve ein anschauliches Bild vom Verlauf des Versuches. Je höher die Kurve verläuft, desto grösser ist die eingeschlossene Fläche, desto grösser also die Sterblichkeit zu der betreffenden Zeit. Nun sind obige Versuche viel zu wenig zahlreich, um aus den so gewonnenen Kurven einen bündigen Schluss zu ziehen; aber die Kurven zeigen doch alle eine gemeinsame Eigentümlichkeit, nämlich ein ausgesprochenes Maximum in dem ersten Teil ihres Verlaufs, und ihr Typus nähert sich dem der Wahrscheinlichkeitskurve. Zu einer gewissen Zeit T ist die Sterblichkeit am grössten; T ist also die wahrscheinlichste Lebensdauer. Nun zeigen die Kurven weiter die Eigentümlichkeit, dass ihr Maximum mit steigender Konzentration weiter nach links rückt (für 43°/₀ liegt es zwischen dem zweiten und dritten Tage, für 45°/₀ am zweiten und für 46°/₀ am ersten Tage); d. h. je grösser die Konzentration, desto kleiner ist die wahrscheinliche Lebensdauer. Dieser Umstand scheint auf den ersten Anblick aufs beste mit de Coppets oben erwähnter kinetischer Hypothese übereinzustimmen, denn danach ist das Kristallisieren bedingt durch das zufällige Zusammentreffen der erforderlichen Molekeln; und die Wahrscheinlichkeit eines Zusammentreffens wächst mit der Konzentration. Dennoch ist diese Erklärung von der Hand zu weisen, denn sie verlegt den Grund für das Wahrscheinlichkeitsverhalten in die Erscheinung selbst, während es doch bei der Mangelhaftigkeit der vorliegenden Versuche gerechtfertigter erscheint anzunehmen, dass der Methode ein einseitiger Fehler anhaftet. Es sei schon an dieser Stelle vorweggenommen, dass es in der Tat durch Verbesserung der

Methode gelang, das Maximum für die genannten Konzentrationen zum Verschwinden zu bringen und Lösungen von 45% herzustellen, bei denen von 24 Röhrchen das erste überhaupt erst nach 14 Tagen kristallisierte.

4. Einfluss des Filtrierens.

Es handelte sich also zunächst darum, den Umstand aufzusuchen und zu beseitigen, der die frühe maximale Sterblichkeit der übersättigten Lösungen veranlasst. Da nun durch die Versuche von Gernez und Violette bekannt ist, dass mässig übersättigte Lösungen an der Luft kristallisieren, weil diese stets Infektionskeime enthält, bei genügend sorgfältiger Behandlung aber beliebig haltbar werden, lag es nahe, das beobachtete Verhalten der stark übersättigten Lösungen ebenfalls der Anwesenheit von Keimen irgend welcher Art zuzuschieben, und zu versuchen, ob diese Keime durch häufiges Filtrieren und äusserste Sauberkeit bei den Versuchen ausgeschlossen werden können. Eine Lösung von 53%, die sich nach einmaligem Filtrieren überhaupt nicht bei 20° halten liess, wurde mehrmals nacheinander filtriert (über die Art des Filtrierens s. u.) und Proben der Lösung nach den einzelnen Filtrationen untersucht. Drei Filtrationen zeigten sich nur wenig wirksam, aber nach 4, 7, 12 Filtrationen stieg die mittlere Lebensdauer von je 12 Röhrchen von 15 Stunden auf 27·4 Stunden, bezw. 8·3 Tage, und die maximale Lebensdauer von 2 Tagen auf 7, bezw. mehr als 20 Tage; denn von den zwölfmal filtrierten Lösungen waren nach 20 Tagen 3 noch nicht kristallisiert. Der Einfluss des Filtrierens ist danach ohne Zweifel erwiesen, und es gibt also Keime, die durch Lösen nicht beseitigt werden können (denn die Lösungen befanden sich natürlich zuerst heiss im Zustande der Nichtsättigung), wohl aber durch Filtrieren.

5. Verbesserung der Methode.

Die sämtlichen folgenden Versuche wurden daher unter Zugrundelegung der Annahme gemacht, dass es überall, in der Luft, an Glaswänden u. s. w., schädliche Keime gibt, und dass daher die Versuche nach Möglichkeit unter Ausschluss der gewöhnlichen Laboratoriumsluft und nach peinlichster Säuberung des Versuchsmaterials und der verwendeten Gefässe anzustellen sind. Als bestes Schutzmittel gegen die feinen Staubteilchen der Luft empfahl sich nach den Versuchen von Pasteur Watte, und es wurde dann die Annahme gemacht, dass Luft, welche einen festen Wattepfropfen von mindestens 2 cm Dicke passiert hat, auch ärmer an den Keimen ist, welche hier in Betracht kommen. Es wurden daher bei sämtlichen folgenden Versuchen alle Versuchs-

gefässe aufs sorgfältigste erst mit Bichromat-Schwefelsäuregemisch gereinigt, mindestens $^1/_4$ Stunde ausgedämpft und dann unter festem Watteverschluss getrocknet und bis zum Gebrauch aufbewahrt. Ausserdem wurde es zur Regel gemacht, den Watteverschluss, wenn es nötig war, so kurz wie möglich zu lüften, und offene Gefässe stets mit der Öffnung nach unten oder wenigstens (warm gefüllt) schräg zu halten, da nach Pasteur und Violette schon das ein wirksames Mittel gegen das Hineinfallen von Stäubchen ist.

Die Salzpräparate wurden mehrmals (drei- bis viermal) umkristallisiert und zwischen je zwei Kristallisationen die Lauge wiederholt durch Watte filtriert. — Die Hauptsorgfalt wurde auf das Filtrieren der Lösungen selbst verwandt; es erfolgte bei allen folgenden Versuchen (wenn es nicht ausdrücklich anders erwähnt wird) zehn- bis zwölfmal, und zwar mit Hilfe des beistehend abgebildeten einfachen Apparates (Fig. 2). Dieser wurde vor Gebrauch — wie oben angegeben — gereinigt und an beiden Enden (bei *A* und *F*) mit Watte verschlossen. Die heisse Lösung (und zwar stets 20 ccm), die sich in einem kleinen Erlenmeyerkolben mit möglichst enger Öffnung befand, wurde dann durch den Wattepfropfen bei *A* in den Bauch des Gefässes *C* gesaugt und der Hahn *B* geschlossen. Hierauf wurde der Pfropfen bei *A* entfernt, die Lösung wieder herausgelassen, und das Verfahren konnte von neuem beginnen. Der Vorteil liegt darin, dass die verschiedenen Filtrationen sehr schnell nacheinander erfolgen können, die Lösung möglichst wenig mit der freien Luft in Berührung kommt und auch ihre Konzentration höchstens um $^1/_3\,^0/_0$ ändert (wie durch Analysen festgestellt wurde). Für alle 10—12 Filtrationen wurde derselbe Apparat unmittelbar nacheinander verwendet, und auch der Erlenmeyerkolben nur nach der ersten Filtration durch einen reinen ersetzt. Es erwies sich diese Anordnung als mindestens ebenso wirksam, als wenn man nach jeder Filtration ein reines Kölbchen nimmt und den Apparat zwischen je zwei Filtrationen von neuem ausdämpft. Es wurden auch Versuche in der Weise angestellt, dass die Lösung durch eine Kette von Erlenmeyerkolben, die verschlossen und durch Glasröhren mit Wattepfropfen miteinander verbunden waren, hindurchgesaugt wurde, ohne überhaupt mit der äussern Luft in Berührung zu kommen; aber auch dieses Verfahren erwies sich nicht als wirksamer, und darum wurde das oben erwähnte einfachere gewählt. — Nach der letzten Filtration verblieb die Lösung im Bauch *C* des Apparates, der



Fig. 2.

obere Teil desselben wurde vom Schliff *D* an entfernt, der ganze Apparat in schräger Stellung in ein Bad von 70—80° gebracht, und nun durch die Öffnung *D* die Füllung der Röhrchen vorgenommen. Dass hierbei die Lösung mit der freien Luft in Berührung stand, liess sich nicht vermeiden; aber die geringe Weite der Öffnung *D*, die schräge Stellung des Apparates und der langsame Dampfstrom, der bei *D* nach aussen trat (darum die hohe Temperatur des Bades!), verhinderten wohl eine schädliche Wirkung. Nach dem Einfüllen wurden die Gläschen noch etwa eine Stunde unter wiederholtem Umschütteln einer Temperatur von 100° ausgesetzt, um sie nochmals zu sterilisieren, und dann erst in den Thermostaten gebracht. — Es soll durchaus nicht der Anspruch erhoben werden, dass die Sauberkeit der Versuche nicht noch weiter hätte gesteigert werden können; die skizzierte Versuchsanordnung ist lediglich eine solche, die Handlichkeit und Sauberkeit verhältnismässig gut zu vereinen schien.

6. Ergebnis der sorgfältig angestellten Versuche.

Nach dieser Methode wurde nun eine grosse Anzahl (mehrere hundert) Röhrchen von verschiedener Konzentration auf ihre Haltbarkeit bei 20° untersucht. Das Resultat dieser Versuche ist, dass es gelang, die Übersättigung bei diesen reinern Lösungen weiter zu treiben als bisher, jedoch nur bis zu einer gewissen Konzentration, und zwar von 57 Teilen KNO_3 auf 100 Teile Wasser. Es gelang dagegen nie, Lösungen mit 58 oder mehr Teilen Salz auf 100 Teile Wasser auch nur einige Minuten bei 20° übersättigt zu halten.

Alle Konzentrationen unter 58 zeigen das gleiche ungeordnete Verhalten: die meisten Röhrchen kristallisieren sehr bald, doch finden sich immer einige wenige, welche eine relativ sehr grosse Lebensdauer haben. Je höher die Konzentration, desto geringer ist im allgemeinen (nicht immer!) die Zahl der haltbaren Proben.

So kristallisierten von 12 Röhrchen, die 52 % Salz enthielten, 5 innerhalb der ersten 16 Stunden, die andern 7 waren noch nach 10 Tagen klar; von 12 Röhrchen von der Konzentration 55 kristallisierten 7 in der ersten Stunde, 3 weitere am ersten Tage, und die beiden übrig gebliebenen waren noch nach 8 Tagen übersättigt.

Ganz ähnlich war nun bei den ersten, weniger sorgfältigen Versuchen das Verhalten gewesen — nur bei niedrigern Konzentrationen. Von den 24 Röhrchen mit 45 %iger Lösung, deren Sterblichkeit am zweiten Tage am grössten war (siehe Seite 569), kristallisierten 7 am ersten und zweiten Tage, und nach 14 Tagen waren nur noch 4 über-

sättigt; jetzt wurden 24 Röhren von gleicher Konzentration (45) hergestellt, und von diesen kristallisierte das erste am vierzehnten Tage. Der Grund für das schnelle Kristallisieren bei jenen ersten Versuchen lag also lediglich in der Mangelhaftigkeit der Methode, und nur die wenigen sehr haltbaren Röhrchen zeigten das für die studierte Erscheinung selbst charakteristische Verhalten: Lösungen von 45 % lassen sich bei 20° mindestens 14 Tage übersättigt halten.

Der Analogieschluss liegt nun nahe, dass auch für die höhern Konzentrationen die geringe Haltbarkeit der meisten Präparate noch immer der Mangelhaftigkeit der gewählten Untersuchungsmethode zuzuschreiben und nur das Verhalten der wenigen, sehr dauerhaften Röhrchen als typisch anzusehen ist. Dies ist allerdings nur ein Analogieschluss, denn es ist experimentell nicht gelungen, Lösungen von etwa 55 % herzustellen, die alle den ersten Tag überlebten. Gestützt wird der Schluss dadurch, dass — wie schon erwähnt — alle Lösungen von 51—57 % ein im wesentlichen gleiches, noch sehr von unkontrollierten Umständen abhängiges Verhalten zeigen, und dass die beste überhaupt erhaltene Lösung eine solche von 56 % war. Die Qualität der Lösungen fällt nämlich sehr verschieden aus; die mittlere Lebensdauer bei einem Dutzend Röhrchen schwankte z. B. bei 53 % von 1·8 Stunden bis 8·3 Tagen, und bei 54 % von 8·4 Minuten bis zu 1·8 Tagen. Die eben erwähnte beste Serie von 56 % bestand aus 10 Röhrchen; davon kristallisierte eins in der ersten halben Stunde, ein zweites noch am ersten Tage, und die andern 8 waren nach 10 Tagen noch nicht kristallisiert.

Es schien nach alledem berechtigt, zunächst einmal von allen den Gläschen, die schnell kristallisieren, abzusehen, die längsten beobachteten Werte als charakteristisch zu betrachten, und nun zu untersuchen, ob sich für verschiedene Konzentrationen ein Unterschied in den längsten Lebensdauern nachweisen lässt. Es wurde darum eine Anzahl von Versuchen über einen längern Zeitraum angestellt[1]). Die Resultate sind in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt.

Konzentration	Anzahl	nach 1 Tag	nach 4 Tagen	nach 35 Tagen	nach 78 Tagen
45	24	24	24	19	16
52	24	12	11	8	4
55	24	12	7	1	0
56	12	4	4	2	2
57	48	5	3	3	3

[1]) Herr Dr. Böttger hatte die grosse Liebenswürdigkeit, während meiner Abwesenheit von Leipzig die nötigen Aufzeichnungen zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank ausdrücken möchte.

Die erste Kolonne gibt die Konzentration an, die zweite die Anzahl beobachteter Röhrchen, und die folgenden die Anzahl Röhrchen, welche nach 1, 4, 35, 78 Tagen noch nicht kristallisiert sind. Es ergibt sich also aus den Versuchen, dass Salpeterlösungen bis zu einer Konzentration von 57 % mindestens 78 Tage bei 20° gehalten werden können. Die meisten Proben kristallisieren von 52 % aufwärts allerdings schon eher; und bei der Konzentration 55 % ist sogar das letzte Röhrchen schon nach 47 Tagen auskristallisiert (diese Serie war also besonders schlecht ausgefallen); aber in der maximalen Lebensdauer zeigt sich zwischen den verschiedenen Konzentrationen, so weit die Beobachtungen reichen, kein Unterschied. Lösungen von 58 % und mehr liessen sich — wie schon erwähnt — nach der angegebenen Methode bei 20° überhaupt nicht übersättigen.

7. Habitus des freiwilligen Kristallisierens.

Es bleiben nun noch einige Bemerkungen über die Art des Kristallisierens zu machen; diese war nämlich je nach Umständen verschieden. Bei den ersten ohne besondere Vorsichtsmassregeln angestellten Versuchen kristallisierte der Salpeter immer in der gewöhnlichen Kristallform, d. h. in rhombischen Nadeln aus, und es war deutlich wahrzunehmen, dass die Kristallisation von einer Stelle aus erfolgt war — und zwar stets von der untern Kapillare aus; ob der Keim dort entstanden oder erst dahin gefallen war, liess sich allerdings nicht entscheiden. Bei den spätern, sorgfältig angestellten Versuchen lag insofern eine Abweichung vor, als meistens (nicht immer) der Salpeter nicht in seiner gewöhnlichen Form, sondern in würfelähnlichen Kristallen sich ausschied. Es liess sich das an dem gänzlich verschiedenen Habitus der Kristalle erkennen, wie auch daran, dass eine Lösung, welche Würfel abgesetzt hatte, beim Schütteln nun auch noch die gewöhnlichen Nadeln ausfallen liess, also in Bezug auf die stabile Modifikation noch beträchtlich übersättigt war. Die zweite Modifikation war vermutlich die von Frankenheim[1]) beobachtete rhomboedrische Kristallform. Auch wenn diese sich ausschied, ging die Kristallisation meistens von einer Stelle aus, solange die Konzentration 57 oder geringer war, und zwar sehr häufig von der untern Kapillare aus. Das konnte hier sehr leicht beobachtet werden, weil der rhomboedrische Kristall sehr viel langsamer wächst als der rhombische. Es ist daher nicht unwahrscheinlich, dass bei der beschriebenen Art des Einfüllens am untern Ende des Röhr-

[1]) Pogg. Ann. **40**, 455; **92**, 354.

chens leicht ein Keim entsteht (vielleicht durch die Berührung mit der Luft oder durch zu schnelles Abkühlen in der Kapillare bei der Füllung); gegen einen so entstandenen Keim nützt das nachträgliche Erwärmen auch nichts mehr. Ich habe nämlich die Beobachtung gemacht und durch wiederholte Versuche bestätigt, dass ein Röhrchen mit kapillaren Enden von der benutzten Form auch nach stundenlangem Erhitzen auf 100° unter wiederholtem Umschütteln nicht mehr zu übersättigen ist, wenn sich einmal ein Kristall in der Kapillare gebildet hatte. Die Schwierigkeit des Verkehrs in dem engen Raume mag an dieser Hartnäckigkeit der letzten Kristallkeime schuld sein; ob die Kapillare an sich — also von der Lösung getrennt — Keimwirkung beibehält, auch wenn sie gereinigt wird, wurde nicht untersucht; jedenfalls ist es der Fall, solange das Röhrchen ungeöffnet bleibt. — Möglicherweise ist also die untere Kapillare trotz aller Vorsicht der Sitz einer Infektionsgefahr, und diesem Umstande ist vielleicht zum Teil die frühe Sterblichkeit der meisten Präparate zuzuschreiben.

War die Konzentration 58 % oder noch grösser, so kristallisierten die Röhrchen alle sehr schnell, d. h. innerhalb einer Minute, und zwar in den meisten Fällen derart, dass sich gleichzeitig an vielen Stellen, zunächst an den Wandungen des Röhrchens, dann aber auch im Innern zahlreiche rhomboedrische Kristalle bildeten; diese Lösungen machten also unter den gegebenen Umständen den Eindruck von wirklich labilen Gebilden. In den wenigen Fällen, wo diese Erscheinung nicht zu beobachten war, bildete sich regelmässig ein rhombischer Kristall; es lag also ausserdem noch Infektion vor, und das spontane Auftreten instabiler Kristalle wurde wohl durch das schnellere Wachstum des rhombischen Kristalls überdeckt.

8. Liegt eine metastabile Grenze vor?

Nach den mitgeteilten Beobachtungen hat es den Anschein, als wenn zwischen 57 und 58 % für die Temperatur 20° etwas wie eine metastabile Grenze läge; denn unterhalb dieses Bereichs gelingt es unter (unbekannten) Umständen, übersättigte Lösungen herzustellen, die sich relativ lange (78 Tage) halten; oberhalb jenes Bereichs gelingt das aber niemals; ausserdem ist der äussere Habitus des Kristallisierens nicht unwesentlich verschieden. Dennoch wäre es ungerechtfertigt, schon aus den angeführten Versuchen die Existenz einer metastabilen Grenze zu folgern, und zwar das aus mehrern Gründen. Zunächst wurde schon darauf hingewiesen, dass auch unterhalb einer Konzentration von 58 % die Wahrscheinlichkeit, mit der man haltbare Röhrchen erhält, mit der

Zunahme der Konzentration abnahm; es war also von vorn herein zu erwarten, dass bei 58 % erst unter einer grossen Zahl von Röhrchen ein haltbares sich finden würde. Wenn es daher nicht gelang, ein solches zu erzielen, so lag das vielleicht nur daran, dass bei der fraglichen Übersättigung der Fehler der Methode so beträchtlich geworden war, dass er das Resultat der Versuche nicht nur trübte, sondern geradezu fälschte. — Auch der verschiedene Habitus des Kristallisierens würde selbst dann noch nicht die Existenz einer metastabilen Grenze beweisen, wenn man dieses etwas unscharfe Kennzeichen als Beweisgrund zuliesse; denn das beobachtete Verhalten ist durchaus an das eingehaltene Verfahren, insbesondere an die Art des Abkühlens geknüpft, und wenn eine Lösung von 58 % auf 20° direkt abgekühlt labiles Verhalten anzudeuten scheint, so ist damit noch nichts darüber ausgesagt, wie sich eine gleich konzentrierte Lösung beim langsamen Abkühlen verhält. Die Versuche mussten also auf jeden Fall in dieser Richtung vervollständigt werden. Endlich spricht noch ein Umstand gegen die Auffassung, dass die metastabile Grenze durch die angestellten Versuche bereits definiert sei. Läge wirklich die Konzentration 58 % bereits in labilem Gebiet, so müsste eine Lösung von 57 % jedenfalls dicht an der Grenze liegen, und es wäre anzunehmen, dass eine solche Lösung bei Temperaturen, die nur wenig unter 20° liegen, labil werden müsste. Das schien aber nicht der Fall zu sein; denn der Thermostat, in dem die oben (Seite 574) erwähnten, lange dauernden Versuche angestellt wurden, zeigte während der Dauer derselben Schwankungen bis zu einem Grad nach unten (allerdings nur einmal eine so beträchtliche Schwankung), ohne dass die drei Gläschen von der Konzentration 57 % ausfielen; und auch als (in meiner Abwesenheit) der Thermostat abgedreht wurde, so dass die Temperatur sank, kristallisierten zwei der Röhrchen nicht sofort. Wir möchten daher aus den bisherigen Versuchen nur die folgenden Schlüsse ziehen: 1. Nach der angegebenen Methode gelingt es, kleine Proben von Salpeterlösung bis zu einem Gehalt von 57 % — aber nicht weiter — bei 20° übersättigt zu halten. 2. Die grössten beobachteten Lebensdauern sind für verschiedene Konzentrationen gleich. 3. Durch Ausschluss atmosphärischer Luft und häufiges Filtrieren wird es möglich, höhere Übersättigungen und (bei gleicher Konzentration) grössere Haltbarkeit zu erzielen, als ohne diese Mittel.

9. „Keime."

Das letzte Resultat ist insofern merkwürdig, als es danach Keime, d. h. Kristallisationsursachen gibt, die vielleicht aus der Luft in die

Lösung gelangen, ihre Wirkung bei dauernder Berührung mit ungesättigter Lösung nicht verlieren und dennoch abfiltriert werden können. Weiter ist beachtenswert dass es Keime gibt, welche in Lösungen von bestimmter Übersättigung diese aufheben, in Lösungen von geringerer Konzentration jedoch nicht. Bei 20° lässt sich nämlich eine nur wenig übersättigte Lösung (also etwa von 35%) ohne alle Vorsichtsmassregeln in einem geschlossenen Gefässe beliebig lange halten, eine ebenso behandelte Lösung von 45% ist kaum mehr beständig und wird erst nach sorgfältiger Reinigung so haltbar wie jene. Dieselbe Behandlungsweise, welche die Konzentration 45% beständig macht, reicht dagegen noch nicht aus, um aus einer Lösung von etwa 55% mit Sicherheit alle Kristallisationsursachen zu entfernen, und nur zufällig, d. h. unter unbekannten Umständen, fällt gelegentlich ein Gläschen von 55% haltbar aus. Dieselben Keime, welche der Lösung von 35% nichts anhaben können, sind demnach Lösungen von 45% schädlich; und die gleiche Ursache, welche bei 55% Kristallisation hervorruft, reicht dazu bei 45% nicht aus. Weiter ist merkwürdig, dass die fraglichen Kristallisationsursachen erst nach endlichen, oft sehr beträchtlichen Zeiten ihre Wirksamkeit äussern; denn wir haben ja oben (siehe Seite 574) mit einiger Wahrscheinlichkeit geschlossen, dass alle beobachteten endlichen Lebensdauern in Fehlern der Methode, d. h. eben in nicht beseitigten Kristallisationsursachen ihren Grund haben.

Nach alledem kann man sich von der Natur der Keime nicht die geringste Vorstellung machen; kleine Kristallkeime im gewöhnlichen Sinne können es nicht sein; solche müssten sich notwendig bei 100° gelöst haben und müssten auch auf alle übersättigten Lösungen ohne Unterschied der Konzentration sofort wirken. Die Frage, ob fremde Stoffe, d. h. nicht identische oder isomorphe Kristalle, eine Übersättigung überhaupt aufheben können, darf nicht ohne weiteres mit „Nein“ beantwortet werden; denn Gernez' und Violettes Untersuchungen beziehen sich ja gerade auf mässig übersättigte Lösungen, für welche die hier in Betracht kommenden Keime noch gar nicht schädlich sind. Wahrscheinlich ist es immerhin nicht, denn einige in dieser Richtung angestellte Versuche zeigten die völlige Wirkungslosigkeit von Watte, Glas und beispielsweise einem Niederschlag von Aluminiumhydroxyd. Temperaturschwankungen kommen als Kristallisationsursachen wohl auch kaum in Betracht, denn die Unempfindlichkeit gerade der konzentriertesten Lösungen — wenn sie einmal haltbar waren — gegen solche, wurde schon erwähnt. Mechanische Erschütterung allein reicht auch wohl nicht zur Erklärung aus; allerdings sind stark übersättigte Lösungen

sehr empfindlich gegen starken Stoss; aber es ist kaum anzunehmen, dass ein Röhrchen, welches tage- oder wochenlang die Bewegung vertragen hat, welche die Luftrührung im Thermostaten wachhielt, nun plötzlich durch Erschütterung kristallisieren sollte.

Möglicherweise handelt es sich um Salpeterkeime, welche an Staubpartikeln oder den Gefässwänden in irgend einer Form (Okklusion, feste Lösung?) festhaften. Solche Teilchen brauchen nicht notwendig fortgelöst zu werden; denn es wurde schon erwähnt, dass Kapillaren, in denen sich einmal ein Keim befand, nicht wieder zu sterilisieren sind, und später sollen noch andere Versuche mitgeteilt werden, welche beweisen sollen, wie schwer die letzten Teile festen Salzes unter Umständen zu entfernen sind. Die verschiedene Wirksamkeit der Keime auf Lösungen verschiedener Konzentration lässt sich dann vielleicht mit der Keimgrösse in Zusammenhang bringen. Da es sich hier um sehr kleine Partikelchen handelt (denn ein- bis dreimaliges Filtrieren entfernt sie nicht!) kommt jedenfalls die Oberflächenenergie schon in Betracht. Nun ist bekannt, dass für Kristalle, bei denen das der Fall ist, die Löslichkeit eine Funktion der Korngrösse ist und mit der Kleinheit des Teilchens zunimmt. Es ist dann prinzipiell nicht ausgeschlossen, dass es einen so kleinen Keim gibt, dass eine (für makroskopische Kristalle) übersättigte Lösung in Bezug auf diesen Keim ungesättigt ist, eine noch konzentriertere Lösung jedoch nicht mehr, letztere Lösung müsste kristallisieren; erstere müsste den Keim lösen. Die metastabile Grenze läge nach dieser Auffassung dort, wo die Lösung für jeden noch so kleinen Keim (der überhaupt noch die Eigenschaft eines festen Körpers hat) übersättigt ist; anderseits müsste nach dieser Auffassung die von Ostwald[1]) konstatierte untere Grenze, für die Grösse der gewöhnlichen Kristallkeime, die gerade noch Kristallisation in einer übersättigten Lösung hervorrufen, je nach der Konzentration dieser Lösung verschieden ausfallen. Die Zeit, welche bis zum Auftreten eines ersten sichtbaren Kristalls vergeht, liesse sich so erklären, dass die Lösung erst zum Infektionskeim treten muss, und das Wachstum sehr kleiner Keime in sehr engen Räumen je nach Umständen messbare, verschieden lange Zeiten erfordern kann. Auch der verschiedene Einfluss wiederholten Filtrierens bei verschiedenen Konzentrationen wäre nicht mehr ganz unerklärlich; je grösser die Übersättigung, desto kleiner die Keime, welche Auslösung hervorrufen, desto unwirksamer das Filtrieren und desto „wahrscheinlicher“ eine frühe Sterblichkeit. Alles dieses will jedoch nicht mehr sein, als eine Vermutung.

[1]) Diese Zeitschr. **22.** 289 (1897).

10. Versuche in anderer Form. Reinigung durch freiwillige Kristallisation.

Es wurden nun noch Versuche in anderer Form angestellt, um zu entscheiden, ob das kritische Verhalten in der Gegend von 58 % unabhängig von der Methode ist. Zunächst wurde eine andere Art der Reinigung versucht; wenn man nämlich die Annahme gelten lässt, dass die störenden Kristallisationsursachen feste Keime sind, so ist zu vermuten, dass bei jeder freiwilligen Kristallisation eine Anzahl dieser Keime aus der Lösung entfernt wird, indem jeder ausgeschiedene Kristall sich um einen solchen Keim bildet und ihn mit zu Boden reisst. Die über den Kristallen verbleibende Lösung, welche abgehoben und durch Eindampfen wieder beliebig konzentriert werden kann, sollte dann keimfreier sein. Diese Art der Reinigung durch „freiwillige Kristallisation" wurde nun mehrmals (bis zu viermal) hintereinander ausgeführt, die letzte Lauge noch sechsmal filtriert und dann zu Versuchen verwendet. Da die Konzentration der Lösung bei dem angegebenen Verfahren nicht fest gewählt werden konnte, geschah das in der Weise, dass die Lösung in einem Erlenmeyerkölbchen unter Schutz eines zweimal umgebogenen aufgesetzten Rohres langsam eingedampft, und von Zeit zu Zeit eine Probe daraus entnommen wurde. Diese Proben hielten sich nun bei 20° ausnahmslos bis zu einer bestimmten, während alle folgenden kristallisierten. Das letzte beständige und das erste auskristallisierte Röhrchen wurden analysiert, und so Zahlen gewonnen, welche die fragliche Grenze einschliessen mussten. Auf diese Weise wurden z. B. folgende Werte erhalten:

53·9 %	bezw.	60·9 %
54·3		57·13
52·9		56·6

Der Grössenordnung nach stimmen diese Zahlen mit den früher erhaltenen überein; jedenfalls zeigen sie keine Verbesserung, und darum wurde davon abgesehen, viele Versuche dieser Art zu machen. Wenn die Grenze der labilen Zustände etwas tiefer zu liegen scheint, so braucht wohl nur daran erinnert zu werden, dass auch bei den frühern Versuchen die Wahrscheinlichkeit für die Haltbarkeit eines einzelnen, herausgegriffenen Röhrchens von 57 % nur gering war.

Es gelang auch nach demselben Verfahren, das kritische Gebiet qualitativ zu umgehen; die Lösung wurde erst durch Eindampfen konzentrierter gemacht, dann allmählich wieder verdünnt und endlich nochmals eingeengt; es hielten sich von den entnommenen Proben Nr. 1—3, kristallisierten 4—16, hielten sich wieder 17—23 und kristallisierten wieder 24—26. Zu quantitativen Messungen eignen sich solche Versuche

nicht, da es zu sehr vom Zufall abhängt, ob man gerade im geeigneten Augenblick eine Probe entnimmt. — Ein ähnlicher Versuch, wie der zuletzt beschriebene, wurde noch an einer und derselben Substanzmenge ausgeführt. Es wurden nämlich kleine knieförmig gebogene Röhrchen (von 0·8—1 cm Weite) zur Hälfte mit Lösung von geeigneter Konzentration gefüllt und zugeschmolzen. Indem man von dieser Lösung Wasser aus dem einen Schenkel in den andern hinüber- oder wieder zurückdestillierte, erhielt man Konzentrationen, die sich bei 20° bald hielten, bald nicht hielten. Danach scheint allerdings unter gegebenen Umständen jeder Lösung etwas wie eine metastabile Grenze zuzukommen, aber es ist noch nicht nachgewiesen, dass diese Grenze eine Konstante der betreffenden Substanz ist.

Endlich wurde noch versucht, die Lösungen durch Herstellung eines kolloidalen Niederschlages (Aluminiumhydroxyd) in ihnen staubfrei zu machen, da Spring[1]) auf diesem Wege die optisch klarsten Lösungen erhielt; diese Methode erwies sich aber als schlecht anwendbar, da der Niederschlag in der stark konzentrierten Lösung sich äusserst langsam absetzt (auch stark löslich zu sein scheint); die wenigen zu Ende geführten Versuche zeigten auch keine Verbesserung der Lösungen.

III. Versuche zweiter Art (bei langsam erniedrigter Temperatur).

Alle bisher angeführten Versuche wurden hinsichtlich der Art des Abkühlens in gleicher Weise ausgeführt, nämlich so, dass die Versuchsobjekte direkt in den Thermostaten gebracht wurden. Es wurde jedoch schon darauf hingewiesen (siehe Seite 577), dass damit möglicherweise ein konstanter Fehler in die Versuche eingeht. Darum wurden jetzt noch Versuche der zweiten Art angestellt, bei denen die übersättigten Lösungen langsam abgekühlt, und die Temperaturen beobachtet wurden, bei welchen der erste sichtbare Kristall auftritt. Für diese Versuche wählte ich nun eine andere Form der Versuchsgefässe; es war nämlich wünschenswert, den gleichen Versuch an einem und demselben Präparat wiederholt anstellen zu können, und es wurde schon erwähnt, dass man in Röhrchen mit beiderseits kapillaren Enden das ausgeschiedene Salz nicht oder nur sehr selten wieder so weit in Lösung bringen kann, dass die Probe sich wieder hält.

1. Methode.

Es wurden darum etwas dickwandigere und weitere (0·8—1 cm) Glasrohre genommen (s. Fig. 3), an der einen Seite rund zugeschmolzen und etwa

[1]) Rec. Pays-Bas **18**, 153 (1899).

4—5 cm vom Ende entfernt mit einer langen Kapillare versehen, und diese zunächst einmal (bei A) umgebogen; dann wurde das Gläschen luftleer gepumpt und abgeschmolzen. Zur Füllung wurde die Kapillare noch einmal (bei B) scharf umgebogen, unter der Lösung an der Biegungsstelle abgebrochen und endlich zugeschmolzen (bei C); die Lösung gelangte so in das Versuchsrohr, ohne mit der freien Luft in Berührung zu kommen. In diesen Gläschen konnte nun eine kristallisierte Lösung durch Erhitzen und Schütteln bequem wieder aufgelöst werden. In dem engen Halse bildeten sich allerdings stets Kristallkeime, die nicht wieder beseitigt werden konnten; diese erwiesen sich aber als unwirksam, da sie durch einen Luftraum von der Hauptmasse der Lösung getrennt waren. Die Reinigung der stark übersättigten und schon mehrfach filtrierten Lösung erfolgte durch freiwillige Kristallisation (siehe Seite 580) in einem Bade von fester Temperatur. Die Konzentration der überstehenden Lösung war durch die Temperatur des Bades annährend bekannt und konnte nachher immer noch durch eine Analyse genau festgestellt werden. Sie wurde so gewählt, dass die Kristallisation ungefähr bei Zimmertemperatur erfolgte; als Bad, in dem die langsame Abkühlung stattfand, konnte dann einfach ein grosses Becherglas benutzt werden, das sich selbst überlassen blieb. Bei geeigneter Grösse des Becherglases und passender Aussentemperatur liess sich die Abkühlungsgeschwindigkeit so einrichten, dass die Temperatur etwa auf 0·1° genau gemessen werden konnte, und zwar ohne Rührung, die natürlich wegen der Empfindlichkeit der Lösungen gegen Erschütterung zu vermeiden war.

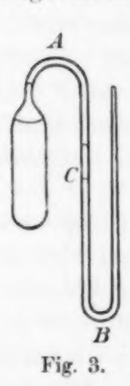


Fig. 3.

2. Ergebnisse.

Nach dem angegebenen Verfahren wurde nun eine grössere Zahl von Beobachtungen (zunächst an 25 Röhrchen verschiedener Konzentration etwa 600) gemacht, welche ausnahmslos das Resultat ergaben, dass die fragliche Temperatur, bei der freiwillige Kristallisation erfolgt, für jedes einzelne Röhrchen mit der Zahl der angestellten Versuche sinkt, meist sehr langsam und stetig; oft scheint die Temperatur während einer grössern Zahl von Versuchen konstant, macht dann aber plötzlich wieder einen Sprung und sinkt weiter. Manchmal (verhältnismässig selten) findet auch ein Sprung nach oben statt, nachher sinkt der Wert aber immer wieder unter die früher erreichte Grenze hinab. Ein unterer Grenzwert wurde nicht beobachtet, obgleich der Versuch an

einzelnen Röhrchen bis zu fünfzigmal wiederholt wurde. Folgende Proben aus einigen Versuchsreihen charakterisieren das Verhalten.

Konzentration ca. 54%:

20.8° 20.8° 20.8° 20.7° 20.4° 20.5° 19.9° . . . 18.9° . . . 18.1° . . .

Konzentration 58.6%:

22.8° 22.8° 22.1° 21.2° 20.8° 20.2° 19.8° . . . 19.6° . . . 18.4° . . .

Von Vergleichbarkeit der Resultate für verschiedene Konzentrationen kann natürlich unter diesen Umständen keine Rede sein; immerhin ist ein gewisser Parallelismus zu konstatieren. So wurde für die nachstehend verzeichneten Konzentrationen ein Sinken innerhalb der folgenden Grenzen beobachtet:

45 %	17.5° — 14 °
51.8	19.4 — 16.5
53.4	20.0 — 17.7
58.6	22.8 — 18.4
62.9	26.2 — 20.9

Es sei nur darauf hingewiesen, dass bei diesen Versuchen tatsächlich für Konzentrationen über 58% Temperaturen unter 20° erreicht wurden; die oben (s. S. 575) erwähnte Unempfindlichkeit von 57% Lösungen gegen Temperaturschwankungen findet hier also ihr Gegenstück; denn derselbe unbekannte Umstand, welcher bei wiederholtem Auflösen bei hoher Temperatur die Grenze zu verschieben scheint, kann ja bei wochenlangem Hängen in niedrigerer Temperatur auch in Kraft treten.

Über die Ursache der beobachteten Erscheinung lässt sich nichts Positives aussagen; es liegt natürlich nahe, anzunehmen, dass durch das wiederholte Auflösen das Glas angegriffen wird, teilweise in Lösung geht und so das Sinken der Grenze bewirkt. Es wurden auch einige Versuche mit verschiedenen Glassorten (u. a. Borosilikatglas) angestellt, die jedoch zu keinem Resultat führten, indem der beobachtete Gang der Temperatur nicht zum Verschwinden zu bringen war. Die Lösung des Glases kann auch nicht die einzige Ursache sein, sonst müsste man ein rascheres Sinken der Temperatur erzwingen können. Ich habe einzelne Röhrchen aus gewöhnlichem, also recht löslichem Glase tagelang auf 100° erhitzt, ohne damit einen Erfolg zu erzielen. Das Sinken der Grenze erfolgt ganz gesetzlos, bald mehr, bald weniger, es lässt sich weder mit der Dauer des Erhitzens, noch mit der Zahl der Kristallisationen in Zusammenhang bringen.

3. Existenz von „Keimen."

Abgesehen von dieser noch garnicht aufgeklärten Erscheinung wurden bei den Abkühlungsversuchen noch eine Anzahl verschieden-

artiger Beobachtungen gemacht, welche eine scharfe Scheidung labiler und metastabiler Zustände nur unter der Annahme zulassen, dass es Kristallisationsursachen gibt, welche erst nach endlichen, und zwar unter anscheinend gleichen Versuchsbedingungen ganz verschieden langen Zeiten Kristallisation der Lösung zur Folge haben (s. w. u.). Ob diese unbekannten Kristallisationsursachen — die ja schon bei den Versuchen bei konstanter Temperatur eine Rolle spielten — „Keime“ im gewöhnlichen Sinne des Wortes sind, d. h. feste Teilchen, ist durch nichts erwiesen (denn Filtration schützt ja auch nur in gewissen Grenzen gegen sie); aber es sei der grössern Bequemlichkeit wegen gestattet, bei dem Bilde eines Keimes zu bleiben und von solchen zu reden. Die Existenz von Keimen wird nun nahegelegt durch die oft wiederholte Beobachtung, dass Röhrchen weit oberhalb des Gebietes, wo bei langsamem Abkühlen sofortige Kristallisation eintritt, nach endlichen Zeiten kristallisieren. Ein Gläschen mit 45%iger Lösung kristallisierte bei direktem, langsamem Abkühlen zwischen 17·5° und 14°, hielt sich aber nie länger als 1—2 Tage bei 20° und nie länger als 7 Tage bei 25°. Da nun eine Lösung von 45% nach frühern Versuchen bei 20° durch Filtrieren beliebig haltbar gemacht werden kann, musste sich in dem betreffenden Röhrchen ein Keim befinden, und zwar in diesem konkreten Falle ein solcher, der durch Filtrieren beseitigt werden kann. Ähnlich lagen die Verhältnisse in vielen andern Fällen.

Ein charakteristischer Unterschied machte sich auch hier wieder in dem Habitus des Kristallisierens bemerkbar. Bei den Abkühlungsversuchen wurde in den allermeisten Fällen das Auftreten eines ersten Kristalls mit dem Auge wahrgenommen; manchmal bildete er sich an der Gefässwand, manchmal im Innern der Lösung; auch das gleichzeitige Auftreten von zwei oder drei ersten Kristallen kam vor; aber bei langsamem Abkühlen niemals spontanes Kristallisieren an vielen Stellen zugleich, wie es oben charakterisiert wurde. Die Form des ersten Kristalls war bei den Abkühlungsversuchen fast ohne Ausnahme die rhomboedrische, instabile. Ich habe das Auftreten eines ersten Salpeterkristalls im ganzen mehrere tausend Male verfolgt und schätze die Fälle, dass sich ein rhombischer Kristall zuerst ausschied, auf wenige Prozente. Wo dieses also der Fall war, lag sofort der Verdacht der Infektion vor. Besonders deutlich war nun die Sachlage bei einigen Röhrchen, u. a. auch bei dem schon oben citierten Beispiel von 45%. Bei langsamerm Abkühlen (also zwischen 17° und 14°) bildete sich regelrecht ein rhomboedrischer Kristall zuerst aus, erfolgte dagegen die Kristallisation bei 20° oder 25° nach endlichen Zeiten, so war der

Kristall immer rhombisch. Die Lösung enthielt also (wir konnten das schon oben schliessen) einen Keim, und zwar einen solchen, der nach endlicher Zeit das Auftreten eines rhombischen Kristalls zur Folge hatte.

Auffallend war auch das Verhalten einiger anderer Röhrchen, die sich eine Zeitlang ganz wie die andern verhielten, dann aber plötzlich eine auffallende Verschlechterung zeigten, eines von 53·4%, das stets unter 20° kristallisiert war und sich auch dauernd bei 20° gehalten hatte, zeigte sich auf einmal bei 20° unbeständig und blieb auch so. Vielleicht war ein Keim aus dem Hals in die Lösung gelangt. Andere Röhrchen zeigten das gleiche Verhalten, wenn der Hals zufällig abgebrochen, und die Lösung mit Luft in Berührung gekommen war.

4. Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit.

Die Frage nach dem Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit auf die Kristallisationstemperatur liess sich nicht mit der erwünschten Genauigkeit entscheiden, weil ja wegen des Ganges, den jene Temperatur zeigt, keine zwei Versuche streng vergleichbar sind. Es lässt sich nur so viel sagen, dass die Abkühlung nicht zu rasch erfolgen darf (keinesfalls schneller als etwa 0·1° pro Minute), weil sonst etwas zu tiefe Werte erhalten werden. Kühlt man direkt, nicht stetig ab (also wie es bei den Versuchen erster Art geschah), so kristallisieren die meisten Lösungen schon bei etwas höhern Temperaturen, als sie sonst d. h. durch langsames Abkühlen erreichen würden. Dass die Bildung des ersten sichtbaren Keimes unter Umständen endliche Zeit erfordert, folgt aus folgendem, wiederholt angestellten Versuche: Eine Probe wurde beinahe bis auf die Temperatur abgekühlt, bei der sie zuletzt kristallisiert war, und dann, noch bevor sich ein sichtbarer Kristall gebildet hatte, auf eine höhere Temperatur, bei der sie sonst haltbar war, gebracht; sie kristallisierte dann nach endlicher, je nach Umständen verschieden langer Zeit (Minuten bis Stunden) auch bei dieser höhern Temperatur. Die Bildung des Kristalls hatte also schon bei der tiefen Temperatur begonnen, obgleich er noch nicht sichtbar war.

5. Gibt es eine metastabile Grenze?

Es fragt sich nun, wie die Abkühlungsversuche mit den frühern Versuchen bei konstanter Temperatur und mit der Annahme einer metastabilen Grenze zu vereinbaren sind. Beides ist offenbar nicht möglich, solange es nicht gelingt, bei den Abkühlungsversuchen konstante Zahlen zu erzielen.

Die Existenz einer metastabilen Grenze würde erfordern, dass eine Lösung von bestimmtem Übersättigungsgrade bei hinreichend langsamem

Abkühlen bei einer ganz bestimmten Temperatur auskristallisiert. Wäre anderseits die Erscheinung freiwilliger Kristallisation Zeitfunktion, so müsste es notwendig einen kleinern oder grössern Temperaturbereich geben, innerhalb dessen die Geschwindigkeit so gross wird, dass die Lösung praktisch sofort kristallisiert, und die beobachtete Temperatur würde dann wesentlich von der Abkühlungsgeschwindigkeit abhängen; keinesfalls aber dürfte jene Temperatur den beobachteten Gang zeigen. Es bleibt also nichts übrig, als diesen Gang nicht mit der studierten Erscheinung, sondern wieder mit der Mangelhaftigkeit der Methode in Zusammenhang zu bringen, und zu schliessen, dass über die Existenz oder Nichtexistenz einer metastabilen Grenze nichts ausgesagt werden kann. Nur folgendes lässt sich aus den bisherigen Versuchen entnehmen: Es gibt ein Temperaturkonzentrationsgebiet, in dem übersättigte Lösungen sehr lange (anscheinend unbegrenzt) beständig sind, und ein zweites Gebiet, in dem die Übersättigung unter allen Umständen labil ist; dazwischen liegt ein drittes „kritisches Gebiet“, für welches die Verhältnisse noch nicht aufgeklärt sind. Bei Vervollkommnung der Hilfsmittel schrumpft dieses „kritische Gebiet“ möglicherweise auf eine Kurve zusammen: das wäre dann die metastabile Grenze. Eine solche ist also nach den bisherigen Versuchen für Salpeter weder bewiesen noch ausgeschlossen.

IV. Versuche mit andern Salzen.

Nachdem die Versuche mit Salpeter soweit geführt waren und auf gleichem Wege keinen Erfolg versprachen, wurde die Untersuchung auf andere Substanzen, und zwar ausschliesslich auf wasserfrei kristallisierende Salze, ausgedehnt. So wurden nach und nach Natriumchlorat, Kaliumchlorat, Chlorkalium, Chlornatrium, Chlorammonium und Kaliumbichromat untersucht. Alle Salze wurden wiederholt umkristallisiert und die Lösungen sorgfältig gereinigt und eingefüllt wie bei den zuletzt beschriebenen Versuchen am Salpeter (s. S. 581). Die Konzentrationen wurden mit Hilfe der bekannten Löslichkeit aus der Temperatur berechnet, bei welcher die betreffende Lösung gesättigt war. Vergleichsanalysen ergaben, dass der Fehler dann höchstens 3—4% beträgt. Mit diesem Fehler sind also alle folgenden Konzentrationsangaben behaftet, was aber bei der qualitativen Natur der Versuche nichts ausmacht.

Alle genannten Substanzen erwiesen sich nun für die Untersuchung, um welche es sich handelt, als weniger geeignet als Salpeter. Sei es, dass die Grenze bei diesen Salzen so tief liegt, dass sie nicht erreicht werden konnte; sei es, dass diese Lösungen besonders empfindlich gegen

Keime sind; jedenfalls fand ich bei keiner derselben auch nur die Andeutung einer metastabilen Grenze. Die Übersättigung liess sich bei allen untersuchten Salzen sehr weit, teilweise auffallend weit treiben; aber in weiten Konzentrations-Temperaturgebieten zeigten alle Lösungen endliche, aber äusserst verschiedene Lebensdauern. Die einzige Erscheinung, welche allen untersuchten Lösungen (es wurden insgesamt an 140 Röhrchen über 1000 Beobachtungen gemacht) gemeinsam war, ist eine beträchtliche Zunahme der Lebensdauer bei Wiederholung des Versuchs an demselben Röhrchen; es ist das eine analoge, vielleicht durch denselben Umstand bedingte Erscheinung, wie das Sinken der Temperatur freiwilliger Kristallisation beim Salpeter. Um die Art der Zunahme zu charakterisieren, sei von jedem der Salze ein Versuch hier angeführt. Es kristallisierte ein und dasselbe Röhrchen mit übersättigter Lösung des Salzes A von der Konzentration c_1 bei 20° nacheinander nach den Zeiten t; die Sättigungskonzentration von A bei 20° ist c_2, also $\frac{c_1 - c_2}{c_2}$ die (relative) Übersättigung:

A	c_1	c_2	t
$NaClO_3$	120	99	7 Tage, 7 Tage, 12 Tage, 42 Tage
$KClO_3$	13·5	6	5 Min., 45 Min., 2 Stdn., 3, 14, 28 Tage
KCl	43	34·7	6 Stdn., 8 Stdn., 2, 3, 3, 6, 8, 4, 16 Tage
NH_4Cl	47	37	2, 5 . . . Min., 1 Stde., 7 Stdn., 2, 6, 34 Tage
$K_2Cr_2O_7$	38	12·4	1 Stde., 5 Stdn., 13 Stdn., 1, 1½, 38 Tage
KNO_3	49·5	31	35 Min., 48 Stdn., 3, 22, 18, 14 Tage.

Das Wachstum ist also sehr beträchtlich und manchmal sehr schnell; es ist nicht immer so gleichmässig ansteigend, wie in obigen Versuchen, aber es ist ausnahmslos ein Wachstum vorhanden. Zum Vergleich ist in der letzten Zeile ein ebenso angestellter Versuch für Salpeter angegeben, und sein Resultat ist auch das gleiche; aber wir wissen bereits, dass Salpeter von 49·5 % bei 20° sicherlich noch nicht labil ist und bei geeigneter Behandlung beliebig beständig wird, dass also obige Versuchsreihe gar nichts beweist. Es ist also anzunehmen, dass die bei den andern Salzen beobachtete Erscheinung auf einem methodischen Fehler beruht. Ob Veränderung der Gefässwand, der Lösung oder der hypothetischen Keime (Verkleinerung derselben?) die Ursache sind, lässt sich nicht entscheiden. Jedenfalls liegen die Verhältnisse bei allen studierten Salzen noch verwickelter als beim Salpeter.

Das zeigt sich auch darin, dass es bei ihnen nicht gelang, Abkühlungsversuche auszuführen. Beim Natriumchlorat, Natriumchlorid und Kaliumbichromat liess sich für keine Konzentration eine Tempera-

tur finden, bei der immer (d. h. auch bei Wiederholung des Versuchs) Kristallisation erfolgte; wenn also diese Salze überhaupt eine metastabile Grenze haben, so liegt diese auch für grosse Übersättigungen noch sehr tief. Bei Kaliumchlorat, Chlorkalium und Chlorammonium liess sich allerdings eine Grenze finden, aber sie sank bei Wiederholung der Versuche so schnell und so beträchtlich, dass die Zahlen gänzlich wertlos sind. (Eine $KClO_3$-Lösung, die bei 54° gesättigt war, kristallisierte anfangs bei ca. 35°, schliesslich aber unter 20°; und ähnlich war es bei den andern Salzen.) — Gegen mechanische Erschütterung sind die übersättigten Lösungen sehr verschieden empfindlich. Natriumchlorat (ebenso Natriumsulfat, s. u.) ist bis zu den höchsten Übersättigungen und sehr tiefen Temperaturen, wo die Lösung schon ganz dickflüssig wird, unempfindlich gegen das heftigste Schütteln; bei den andern Salzen ist die Empfindlichkeit wie beim Salpeter Funktion der Übersättigung. Eine mehrfach gemachte Beobachtung scheint mir noch von Interesse zu sein; es fiel mir nämlich auf, dass stark übersättigte Lösungen von Kaliumchlorat oder Ammoniumchlorid gelegentlich kristallisierten, wenn ein heisses Röhrchen unmittelbar neben sie gehängt wurde. Es gelang mir auch, sehr hoch übersättigte Kaliumbichromatlösungen zum Kristallisieren zu bringen, indem ich einen glühenden Glasstab von aussen dem Röhrchen näherte; es scheinen also die bei der Konvektion auftretenden Druckdifferenzen unter Umständen ausreichend zu sein, Kristallisation hervorzurufen.

Ergebnis.

Nach allem, was angeführt wurde, verbleibt als Resultat sämtlicher Versuche nur die Tatsache, dass die genannten Salze ausserordentlich bedeutende Übersättigungen zulassen — und dabei sind es teilweise solche Salze, die Gernez nicht zu den leicht zu übersättigenden rechnet. Lösungen von Natriumchlorat und -chlorid, die bei 100° gesättigt waren, hielten sich stundenlang bei —16°, was einer Übersättigung von etwa 250%, bezw. 20% entspricht; und Lösungen von Kaliumchlorat und Kaliumbichromat, die bei 40°, bezw. 65° gesättigt waren, hielten sich wochenlang bei 20°, wo die Übersättigung $\left(\frac{c_2 - c_1}{c_1}\right.$, siehe S. 587$\left.\right)$ etwa 100%, bezw. 400% beträgt. Die angeführten Zahlen sind keineswegs Grenzzahlen, und die Übersättigung lässt sich noch weiter treiben; ich habe aber nur solche Beispiele gewählt, welche von vornherein (also nicht nach wiederholtem Auflösen) die angegebene Haltbarkeit zeigten. Wenn es also bei keinem der Salze gelang, eine metastabile Grenze nachzuweisen, so scheinen sie doch alle ein Gebiet zu besitzen, in dem

übersättigte Lösungen unbegrenzt haltbar sind. Denn wenn bei Lösungen von 100 und mehr Prozenten so beträchtliche Lebensdauern, wie angegeben, möglich sind, ist kaum anzunehmen, dass die Kurve, welche die Lebensdauern begrenzt, sich noch asymptotisch der Sättigungsordinate nähern kann (vergl. Seite 567).

V. Versuche mit Natriumsulfat.

Da quantitative Versuche über den Grad der Übersättigung bisher nur von de Coppet am Glaubersalz gemacht sind, schien es wünschenswert, auch mit diesem Salze einige Versuche anzustellen, um zu entscheiden, ob die bei den andern Versuchen angewandte Methode peinlichster Sauberkeit auch hier gestattet, die Übersättigung noch weiter zu treiben. Bei den Versuchen mit Glaubersalz habe ich das bisher beobachtete Verfahren in einem Punkte etwas abgeändert. Da nämlich sehr hoch gesättigte Natriumsulfatlösungen äusserst empfindlich, und Glaubersalzkeime sehr verbreitet sind, schien es praktisch, Filtration und Füllung des Versuchsrohres nicht getrennt vorzunehmen, sondern die Lösung direkt in das Röhrchen zu filtrieren, damit nach der Filtration keine Berührung mehr mit Luft stattfinden kann. Es gelang das in der Weise, dass bei dem Röhrchen Fig. 3, Seite 582, zwischen *A* und *B* die Kapillare noch von einem etwa 5 cm langen Stück des ursprünglichen Glasrohrs unterbrochen wurde, welches noch vor Ausziehung der zweiten Kapillare *B* mit Watte fest zugestopft worden war. Wurde dann die Röhre luftleer gepumpt und bei *B* unter der Lösung abgebrochen, so saugte sich die Lösung durch die Watte hindurch in das Röhrchen. Nach dem Abschmelzen bei *c* war der Zweck erreicht, dass die filtrierte Lösung gar nicht mehr mit Luft in Berührung kam. Auf diesem Wege hergestellte Präparate von 46 Teilen Na_2SO_4 auf 100 Teile Wasser hielten sich noch bei -12^0, und Präparate von 51 % waren noch bei 0^0 dauernd beständig. Bei de Coppets Versuchen kristallisierten Lösungen von 35 % bereits bei 0^0 bis $+1.4^0$ und Lösungen von 20 % bei -10.4^0 bis -11.5^0. Es ist also das metastabile Gebiet durch mechanische Reinigung beträchtlich erweitert. Dabei sind die oben angegebenen Zahlen noch keineswegs Grenzwerte; erst unterhalb der genannten Temperaturen zeigten sich dieselben Schwierigkeiten und Unregelmässigkeiten wie bei den andern untersuchten Salzen, und es wurde darum davon abgesehen, in so unbequemem Temperaturgebiet nach einer Grenze zu suchen. Es sei übrigens bemerkt, dass alle nach der oben erwähnten Methode gefüllten Röhrchen, wenn sie freiwillig kristallisierten, das Heptahydrat absetzten, also wie beim Salpeter die

weniger stabile Form, und es ist darum anzunehmen, dass in den Fällen, wo frühere Beobachter das Dekahydrat zuerst auftreten sahen, Infektion vorlag.

De Coppet[1]) beobachtete bei Lösungen von 25—35°/₀ das Auftreten von Dekahydrat (vor oder nach dem Heptahydrat) bei Temperaturen zwischen + 6° und — 16°. Alle diese Beobachtungen sind mangelhafter Reinheit der Lösungen zuzuschreiben; denn nach meinen Versuchen hielten sich Lösungen von 43°/₀ noch ausnahmslos bei — 16°. Es ist darum auch nicht zu verwundern, wenn de Coppet für das Glaubersalz keinen Einfluss der Konzentration auf die erreichte tiefste Temperatur finden konnte.

VI. Nochmals Versuche zweiter Art am Salpeter.

Nachdem sich aus den angeführten Versuchen ergeben hatte, dass die Auffindung einer metastabilen Grenze bei allen untersuchten Substanzen mit grösserer Schwierigkeit verknüpft scheint, als beim Salpeter, habe ich noch einmal durch einen systematischen Versuch zu entscheiden versucht, ob das Sinken der Grenze bei den Abkühlungsversuchen bei übersättigten Salpeterlösungen etwa einem Grenzwert zustrebt oder bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen immer weiter geht. Es wurden darum 40 aufs sorgfältigste gereinigte Röhrchen mit zwölfmal filtrierter Lösung von gleicher Konzentration (genau 65°/₀) gefüllt und während eines Zeitraumes von mehrern Monaten beobachtet. Alle Röhren wurden ganz gleichmässig behandelt, und an allen gleich viele Beobachtungen gemacht, indem sie zusammen in einem grossen Becherglase sehr langsam abgekühlt wurden. Nach jedem Versuche wurden die Präparate wieder aufgelöst und zwischen je zwei Versuchen mindestens 24 Stunden in einem Thermostaten von 25° aufbewahrt. Hielten sie sich daselbst, so war damit die Sicherheit gegeben, dass keine Kristalle vom letzten Versuch her unaufgelöst geblieben waren. Einige Röhrchen kristallisierten allerdings immer in der Zwischenzeit aus, aber doch immer andere; die Ursache konnte also nur ungenügende vorhergegangene Auflösung, mechanische Erschütterung oder irgend eine andere zufällige (nicht dauernd vorhandene) Störung sein. Nur wenige Röhrchen zeigten anhaltend Neigung, schon in 1—2 Tagen bei 25° zu kristallisieren; nach längerer Zeit (etwa 3—4 Wochen) kristallisierten die meisten schon bei 25°.

Das Resultat dieser Versuche (es wurden im ganzen über 1300

---

[1]) Loc. cit.

Beobachtungen an den 40 Röhrchen gemacht) war nun die Feststellung, dass bei der angegebenen Behandlung die Temperatur, bei welcher der erste Keim sichtbar wird, beständig sinkt und sich keiner Grenze nähert. Die höchsten Temperaturwerte (es sind das fast ausnahmslos die ersten beobachteten) lagen bei den verschiedenen Röhrchen zwischen 26·2 und 23°; die tiefsten zwischen 20·5 und 16·9°. Die fragliche Temperatur hat sich also bei allen Röhrchen nach etwa 35 Kristallisationen um rund 6° verschoben; sie ist weder von Röhrchen zu Röhrchen, noch bei einem Röhrchen von Fall zu Fall konstant; d. h. mit andern Worten, das noch unaufgeklärte „kritische Gebiet" (siehe S. 567) ist von beträchtlicher Ausdehnung.

Es wurde schon oben die Vermutung ausgesprochen, dass dieses auffallende Verhalten durch die Natur der Gefässwand bedingt oder jedenfalls beeinflusst wird, und da die Versuche mit verschiedenen Glassorten zu keinem Erfolg führten, versuchte ich nun, mit den inzwischen bekannt gewordenen Quarzgefässen von Heraeus eine Entscheidung der Frage herbeizuführen. Die Versuche darüber sind noch nicht abgeschlossen, doch scheint in der Tat die Temperatur freiwilliger Kristallisation in einem Quarzgefäss konstant oder jedenfalls bedeutend langsamer veränderlich zu sein.

VII. Versuch, künstliche Keime herzustellen.

Es ist im Laufe dieser Untersuchung wiederholt von „Keimen" die Rede gewesen, und ihre Existenz scheint nach den angeführten Versuchen kaum mehr zweifelhaft; unter Keimen verstehen wir dabei nichtlösliche feste Teilchen, die durch Filtration entfernt werden können. Es ist allerdings ausdrücklich betont worden, dass Keime in diesem Sinne nicht die einzigen störenden Kristallisationsursachen zu sein brauchen; da sich Filtration und Ausschluss der Luft doch nur in beschränktem Masse als Hilfsmittel gegen die störenden Einflüsse erwiesen. Jedenfalls schien es von Interesse, die Herstellung von künstlichen Keimen zu versuchen. Es wurde darum auf Vorschlag von Professor Ostwald Kieselsäuregallerte mit Natriumchloratkristallen angerührt, zur Trockne gedampft und dann noch bei hohen Temperaturen getrocknet. Das getrocknete Präparat wurde fein zerrieben, das Pulver ausgewaschen und dann nach dem Ostwaldschen „Kulturverfahren"[1]) auf Keimwirkung in übersättigten $NaClO_3$-Lösungen untersucht. Wenn das Trocknen bei sehr hoher Temperatur erfolgt (etwa 10—20 Stunden bei 190°, wonach

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 289 (1897),

die Kieselsäure etwas zusammengesintert ist; niedrigere Temperaturen zeigen sich weniger wirksam), erhält man ein Pulver, das die Eigenschaft, übersättigte $NaClO_3$-Lösungen zum Kristallisieren zu bringen, nur schwer wieder verliert. Kaltes Auswaschen nützt nicht viel; nach dreimaligem kalten Auswaschen kristallisierten von 10 Proben 4, und ein andermal von 9 Proben 4. Erst wenn die „künstlichen Keime" etwa viermal sehr sorgfältig mit heissem Wasser digeriert sind, verlieren sie ihre Keimwirkung. Erhitzt man sie einige Minuten in der Lösung, oder lässt man sie dauernd mit Wasser in Berührung, so werden sie allerdings immer unwirksam und geben daher nur ein unvollständiges Bild der wirklich beobachteten Keime. Immerhin ist beachtenswert, dass es schon beim ersten Versuch gelang, Objekte zu erhalten, die in ihrem Verhalten an jene erinnern.

VIII. Eigenschaften der instabilen Salpetermodifikation.

Eine andere Frage, welche schon mehrfach berührt wurde, ist die nach der Form des zuerst auftretenden Kristalls, wenn das Salz in mehrern Modifikationen kristallisiert. Die einzigen von mir untersuchten Fälle dieser Art sind Salpeter und Natriumsulfat, die noch insofern verschieden sind, als beim Salpeter beide Modifikationen wasserfrei, die beiden bei Natriumsulfat für tiefe Temperaturen in Betracht kommenden Kristallformen dagegen wasserhaltig sind. Es wurde auch schon erwähnt, dass in beiden Fällen, wenn die Versuche hinreichend sauber angestellt werden, bei freiwilliger Kristallisation ausschliesslich die weniger stabile Form entsteht. Es bestätigt sich also auch hier die Ostwaldsche Regel, dass bei Umwandlungen, bei denen mehrere Formen entstehen können, stets zuerst die nächstliegende in der Reihe der Beständigkeit auftritt. Die instabile Form des Salpeters entsteht, soweit meine Erfahrungen reichen, immer, wenn hinreichend gereinigte übersättigte Salpeterlösungen in zugeschmolzenen Röhren durch Abkühlen zum Kristallisieren gebracht werden. Ein einziges Mal habe ich beobachtet, dass die instabile Modifikation sich in einer etwas grössern Menge (15—20 ccm) 40%iger Lösung bildete, die nur mit Watte verschlossen war.

Im zugeschmolzenen Rohre sind die Kristalle unter der Lösung anscheinend unbeschränkt haltbar (bis zu zwei Monaten reichen die Beobachtungen); dagegen ist eine solche Lösung, die rhomboedrische Kristalle enthält, auffallend empfindlich gegen Erschütterung; beim geringsten Stoss kristallisiert noch die gewöhnliche rhombische Form aus. Die Empfindlichkeit ist so gross, dass man gar keine Manipula-

tionen mit der Lösung vornehmen kann, und es gelang daher auch nicht, rhomboedrische Kristalle frei von den andern aus der Lösung zu isolieren. Die Löslichkeit der instabilen Form konnte nach keiner der bekannten Methoden bestimmt werden, da bei jedem Schütteln oder auch nur leisem Schwenken Kristallisation der andern Modifikation erfolgt. Ich half mir darum auf folgende einfache Weise: kleine knieförmig gebogene Röhren von etwa 7—8 cm Länge und 1 cm Weite werden etwa zur Hälfte mit sorgfältig filtrierter Salpeterlösung von geeigneter Konzentration gefüllt und zugeschmolzen. Die Lösung wird dann ganz in den einen Schenkel geschwenkt, und das Röhrchen in ein Bad von konstanter Temperatur gebracht; will die Kristallisation nicht freiwillig erfolgen, so kann man bequem von aussen impfen, indem man eine Stelle des Rohres weiter abkühlt. Wenn sich die rhomboedrische Modifikation ausgeschieden hat, wird das Röhrchen noch mindestens einige Stunden im Thermostaten gelassen, damit es sich vollständig ins Wärmegleichgewicht setzt. Dann wird das Röhrchen noch im Bade ganz vorsichtig umgekippt, so dass die über den Kristallen befindliche Lösung in den andern Schenkel läuft. In diesem hat man jetzt Lösung, welche bei der betreffenden Temperatur mit rhomboedrischem Salpeter gesättigt ist; der Schenkel kann abgesprengt und die Lösung analysiert werden. Ich erhielt auf diese Weise nach einiger Übung Werte, die sehr gut übereinstimmten, z. B.:

bei 25°	die Zahlen	48·2	48·0	48·1 %
bei 20°	„	39·8	39·8	40·0 %

Den Zahlen haftet natürlich dieselbe Unsicherheit an, wie allen nur von einer Seite erreichten Löslichkeitswerten; ausserdem liegt ein konstanter Fehler darin, dass zu Beginn des Versuchs auch der zweite Schenkel des Röhrchens mit Lösung von der ursprünglichen Konzentration benetzt ist; dieser Fehler verschwindet jedoch bei genügender Lösungsmenge. Jedenfalls ist die Methode ausreichend genau, wenn es sich wie im vorliegenden Falle nur darum handelt, den Gang der Löslichkeit festzustellen. Es ergaben sich als Mittel von je drei Versuchen (die um weniger als 1 %, meist nur um 0·3—0·4 % differierten), folgende Löslichkeiten, d. h. Teile Salz auf 100 Teile Wasser:

t	*a*	*b*	*a—b*	*a/b*
20°	39·9	31·2	8·7	1·28
25°	48·1	37·3	10·8	1·29
30°	58·1	44·5	13·6	1·31
40°	80·6	64·0	16·6	1·26

In der zweiten Kolonne finden sich zum Vergleich die Löslichkeiten der gewöhnlichen Modifikation. Die Differenzen sind beträcht-

lich und nehmen mit steigender Temperatur zu (vergl. auch Fig. 4); die Quotienten steigen erst und nehmen dann wieder ab. Es ist demnach nicht möglich, aus dem kurzen untersuchten Stück der Kurve *a* einen Schluss auf ihren Schnittpunkt mit der Kurve *b* zu ziehen. Bei gewöhnlichen Temperaturen ist die rhomboedrische Modifikation jedenfalls löslicher, also unbeständiger als die rhombische.

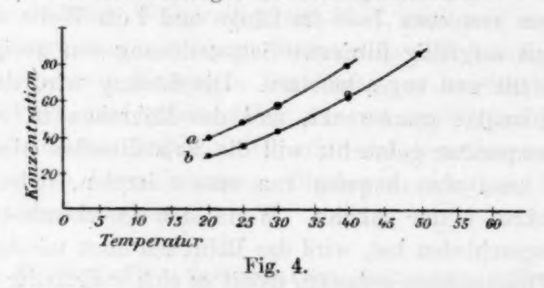


Fig. 4.

IX. Zusammenfassung.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich folgendermassen zusammenfassen:

1. Durch mechanische Reinigung lässt sich das metastabile Gebiet übersättigter Lösungen unter allen Umständen erweitern.

2. Es gibt Kristallisationsursachen, die auf Lösungen verschiedener Konzentration verschieden wirken, unter Umständen erst nach endlichen Zeiten Kristallisation hervorrufen, unlöslich sind, aber durch Filtration beseitigt werden können.

3. In den untersuchten Fällen scheidet sich bei freiwilliger Kristallisation stets — nach genügender Reinigung — die instabile Modifikation zuerst aus.

4. Es wurde die Löslichkeit der instabilen Salpetermodifikation für einige Temperaturen bestimmt.

Zum Schlusse möchte ich nicht versäumen, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Ostwald, für die reiche Förderung, die er mir während meines Studiums zu Teil werden liess, herzlichst zu danken. Die vorliegende Arbeit wurde auf seine Anregung und unter seiner Leitung im Physikalisch-chemischen Institute zu Leipzig ausgeführt. Auch Herrn Dr. Böttger bin ich für seine Hilfe mit Rat und mit Tat, zu grossem Danke verpflichtet.

Mischkristalle von Quecksilberjodid und Silberjodid.

Von

Alph. Steger.

(Mit 12 Figuren im Text.)

Einleitung.

Die Farbenänderung, welche Mischungen von Quecksilberjodid und Silberjodid bei Erhitzung auf ungefähr 50° zeigen, hat schon lange die Aufmerksamkeit verschiedener Forscher auf sich gezogen.

Der erste, welcher eine bestimmte Mitteilung über diese Erscheinung machte, war Ed. Meusel[1]) in seiner Abhandlung: „Zur Kenntnis der Jodide".

Er hat namentlich beobachtet, dass, wenn er Quecksilberkaliumjodid mit salpetersaurem Silber fällte, sich ein gelber Niederschlag bildete, der bei schwacher Erwärmung unter Wasser intensiv rot wurde, und beim Abkühlen rasch seine frühere Farbe wieder annahm.

Ausführlicher studierten Bellati und Romanese[2]) den Farbenwechsel von Quecksilberjodid und Silberjodid in verschiedenen Verhältnissen gemischt. Die Mischungen wurden in der Weise hergestellt, dass abgewogene Mengen der beiden Stoffe samt etwas Alkohol zusammengerieben wurden. Über die Homogenität der so hergestellten Mischungen liegen aber keine Untersuchungen der italienischen Forscher vor.

Die Mischungen von HgJ_2 und $2\,AgJ$, HgJ_2 und $3\,AgJ$ und HgJ_2 und $4\,AgJ$ wurden erstens thermisch untersucht, und zwar so, dass sie, vorher auf eine Temperatur von 54° gebracht, in den Thermostaten auf 12·9° gebracht wurden, und die Abkühlungszeit genau pro Grad notiert wurde.

Wie aus meinen eigenen Versuchen hervorgeht, ist diese Temperaturdifferenz zwischen Badtemperatur und Temperatur des angewärmten Stoffes zu gross, und war überdies die Abkühlung, infolge nicht

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **3**, 123 (1870).

[2]) Atti del Instituto Veneto (5) **6**, 1050 (1880).

genügender Isolation, für genauere Untersuchungen viel zu schnell, indem bei einer Temperaturdifferenz von einem Grad, im Anfang nur fünf Sekunden, und bei der Umwandlung nur 15 Sekunden verliefen. Gerade weil die Wärmetönung nicht besonders gross ist, wäre es besser gewesen, die Abkühlung auf irgend eine Weise zu verzögern, damit die Zeitdifferenz zwischen zwei aufeinanderfolgenden Graden deutlicher hervortreten könnte.

Die Resultate waren inzwischen derart, dass die Kurven der Temperaturdifferenz als Funktion der Zeit noch deutlich eine Unregelmässigkeit in der Abkühlung zeigten, als Beweis, dass gewisse Umwandlungen im Stoff stattgefunden hatten.

Es wurde aber bei keiner der drei Mischungen eine bestimmte Temperatur gefunden, wobei die Umsetzung vollendet war, sondern eine Temperaturreihe. Wenn umgekehrt der Stoff erwärmt wurde, lag die beobachtete Temperaturreihe innerhalb Grenzen, welche der erst gefundenen um 10° differierten.

Wie schon W. Ostwald[1]) bemerkt, ist von den Verfassern nicht festgestellt, ob bei genügend langer Verzögerung die beiden Versuche dasselbe Resultat ergeben hätten.

Zweitens haben Bellati und Romanese die Umwandlung zweier der drei genannten Mischungen, nämlich $HgJ_2.2\,AgJ$ und $HgJ_2.3\,AgJ$ dilatometrisch untersucht. Bei $HgJ_2.2\,AgJ$ fanden sie eine starke Vermehrung der Ausdehnung zwischen 45 und 50° bei steigender Temperatur. Bei Abkühlung aber wurde dilatometrisch das Intervall zwischen 42 und 38° gefunden, was genau mit den thermisch gefundenen Daten übereinstimmt.

Bei $HgJ_2.3\,AgJ$ wurde bei steigender Temperatur dilatometrisch eine Volumenzunahme gefunden zwischen 45 und 52° (thermisch bei Abkühlung des Stoffes zwischen 34 und 32°).

Auch kalorimetrisch wurden die zwei Mischungen $HgJ_2.2\,AgJ$ und $HgJ_2.3\,AgJ$ untersucht und eine grössere Wärmeabgabe gefunden bei 48—50° wie darüber und darunter.

Was die Frage über die Natur der Umwandlung anbelangt, hierüber haben die Resultate keine Entscheidung gegeben. Als Bellati und Romanese aber die Dichte der Mischungen $HgJ_2.2\,AgJ$ und $HgJ_2.3\,AgJ$ direkt bestimmten und aus den für HgJ_2 und AgJ von Rodwell gegebenen Werten berechneten, fanden sie ziemlich gute Übereinstimmung, nämlich für $HgJ_2.2\,AgJ$ $D_{\text{ber.}}$ 6·038 und $D_{\text{beob.}}$ 5·998, für $HgJ_2.3\,AgJ$

[1]) Lehrbuch der allgem. Chemie (2. Aufl.) **2**, 410.

$D_{ber.}$ 5·990 und $D_{beob.}$ 5·930. Die Unterschiede zwischen den berechneten und den beobachteten Werten sind von der Grösse der Versuchsfehler.

Die thermische Ausdehnung aber von $HgJ_2 . 2 AgJ$ bei der Umwandlung, berechnet aus den für HgJ_2 und AgJ von Rodwell und Elder[1]), resp. Rodwell[2]) gefundenen Werten von 0·0000344706 und 0·00000417, gab 0·0000140, während Bellati und Romanese experimentell 0·00009537 fanden, also eine ungefähr sechs- bis siebenmal so grosse Zahl.

Gleich grosser Unterschied wurde gefunden bei $HgJ_2 . 3 AgJ$, indem der Versuch 0·00006569 ergab, statt den berechneten Wert 0·0000102, also Differenzen, die wohl schwerlich Versuchsfehlern zuzuschreiben sind. Weiter haben Bellati und Romanese noch das spezifische Gewicht, den Ausdehnungskoeffizient, die spezifische Wärme und die Umwandlungswärme für $HgJ_2 . 3 AgJ$ berechnet aus dem für $HgJ_2 . 2 AgJ$ und AgJ gegebenen Werte, woraus sie schlossen, dass gerade $HgJ_2 . 2 AgJ$ eine chemische Verbindung war und $HgJ_2 . 3 AgJ$ als eine Mischung von $HgJ_2 . 2 AgJ$ und AgJ aufzufassen wäre. Aus welchem Grunde die genannten Forscher $HgJ_2 . 2 AgJ$ als eine Verbindung und $HgJ_2 . 3 AgJ$ als eine Mischung ansehen, geht aus ihrer Abhandlung nicht deutlich hervor. Mir scheint, dass, falls Mischkristalle vorliegen, die Sache auf oben genannte Weise nicht zu lösen ist.

Weiter noch hat A. E. Baur[3]) auf elektrischem Wege den Umwandlungspunkt des Doppelsalzes $HgJ_2 . 2 AgJ$ zu bestimmen versucht. Indessen gelang es ihm nur festzustellen, dass ein Kurvenknick (bei graphischer Darstellung der E. K. als Funktion der Temperatur) unterhalb 53° nicht eintritt. Es war leider nicht möglich, das Studium in dieser Weise weiter zu verfolgen, weil bei dieser Temperatur das Quecksilber der Elektrode anfing, das Quecksilberjodid zu reduzieren.

Soweit stand unsere Kenntnis der Mischungen von Quecksilberjodid und Silberjodid, als Prof. Bakhuis Roozeboom mir vorschlug, das Studium dieser Erscheinungen nochmals aufzunehmen und zu versuchen, aus der Schmelzlinie, bezw. aus den Umwandlungen von Mischungen $AgJ + HgJ_2$ von 0 bis 100% zu entscheiden, ob überhaupt und welche chemischen Verbindungen oder Mischkristalle auftreten. Die Hauptresultate dieser Untersuchung sind bereits von Prof. Bakhuis Roozeboom in der Königl. Akademie der Wissenschaften zu Amsterdam am 26. Mai 1900 mitgeteilt.

---

[1]) Proc. Roy. Soc. **28**, 280.

[2]) Proc. Roy. Soc. **25**, 280.

[3]) Diese Zeitschr. **18**, 180 (1895).

Bereitung des Versuchsmaterials.

Quecksilberjodid von Merck wurde durch Sublimieren gereinigt und der Schmelzpunkt zur Prüfung auf Reinheit bestimmt. Es ergab sich derselbe zu 257°. Das Silberjodid wurde aus $AgNO_3$ durch KJ im Überschuss gefällt. Nach tüchtigem Auswaschen wurde es bei 115° scharf getrocknet, bis es nach stundenlangem Trocknen keinen merkbaren Gewichtsverlust mehr erlitt. Der Schmelzpunkt war 526°. Das Präparat wurde in einer gut schliessenden Flasche und gegen Licht durch eine schwarze Hülse geschützt aufbewahrt. Es hielt sich unter diesen Umständen ganz vorzüglich und zeigte nach zweijährigem Aufbewahren noch immer denselben Schmelzpunkt.

Bestimmung der Erstarrungskurven.

Die Bestimmung der Schmelzlinie brachte mehrere Schwierigkeiten mit. Als Badflüssigkeit wurde ein Gemisch von KNO_3 und $NaNO_3$ im molekularen Verhältnisse gewählt. Es hat diese Mischung den Vorteil gegen Metallgemische, dass die geschmolzene Masse durchsichtig ist. Dabei zeigten sich die Temperaturgrenzen, bei welchen die Salzmasse brauchbar ist, zu 215°, der Erstarrungspunkt, und 525°, der Zersetzungspunkt. Weil die Schmelzlinie der Jodide zwischen 240 und 527° liegt, war auch in dieser Hinsicht die Mischung ganz gut geeignet.

Als Thermostat wurde ein Jenaer Kochbecher gewählt, welcher sich als so vorzüglich erwies, dass die ganze Versuchsreihe mit einem und demselben Exemplar durchgeführt werden konnte.

Der Becher wurde auf einen eisernen Ring, welcher mit Asbestdraht umwunden war, aufgestellt und von einem andern grössern Ring, woran zwei Asbeststücke als Schutz der Hände gegen die Wärmeausstrahlung befestigt waren, umgeben.

Als Heizquelle dienten drei schräg gegeneinander gelehnte Bunsenbrenner, von denen jeder mit einer eigenen regulierbaren Gaszufuhr versehen war.

Der ganze Heizraum wurde von einem dicken Asbestmantel gegen Wärmeverlust geschützt und schliesslich das Ganze in einer eisernen Schale mit hoch aufstehenden Rändern aufgestellt, damit bei eventuellem Zerbrechen des Becherglases die heisse Flüssigkeit ohne Gefahr aufzufangen war.

Das Salzgemisch von KNO_3 und $NaNO_3$ wurde in einem grossen Nickeltiegel zum Schmelzen erhitzt, der Tiegel mit einem Asbesthandschuh angefasst und sein Inhalt gleich in das vorgeheizte Glas übergegossen. Dann wurden Thermometer und Rührer eingesetzt, und der Thermostat war zum Gebrauche fertig.

Nach jedem Versuche wurde das Bad auf ungefähr 250° abgekühlt und die flüssige Masse in den Nickeltiegel zurückgegossen, weil die Flüssigkeit beim Erstarren das Becherglas selbstverständlich zertrümmert hätte.

Das Thermometer war aus Borosilikatglas und zeigte Temperaturen bis 550° an, wobei die Korrektur des herausragenden Quecksilberfadens in bekannter Weise angebracht wurde.

Die Konstanz der Temperatur wurde mit der Hand geregelt und zwar so, dass ein oder zwei der Bunsenbrenner mit voller Öffnung brannten und die flüssige Masse so ungefähr auf den erwünschten Wärmegrad brachte, während die Gaszufuhr des dritten Brenners mit einer Mikrometerschraube zu regulieren war. Diese Vorrichtung gestattete, die Temperatur im Bad auf $^1/_2{}^0$ konstant zu erhalten, was für die Bestimmung der Schmelzlinie genügte.

Eine zweite Schwierigkeit ergab die Sublimation des Quecksilberjodids, wodurch die Bestimmung der Schmelzlinie im offenen Gefässe einfach ausgeschlossen war. Es wurde diese Schwierigkeit umgangen, indem die Mischung eingeschmolzen wurde, gleichzeitig entstanden dadurch neue Beschwerden.

Bekanntlich sind bei der Bestimmung der Schmelzlinie zweier Stoffe im allgemeinen zwei Temperaturen zu beobachten. Die erste ist diejenige, bei welcher die Masse eben völlig geschmolzen ist, so dass bei einer kleinen Erniedrigung der Temperatur die Erstarrung gleich anfängt, die zweite ist diejenige, bei welcher die Masse gänzlich erstarrt ist. Die Differenz zwischen diesen Temperaturen kann beim untersuchten System wenige Grade, bisweilen auch 50° oder noch mehr betragen. Der Augenblick, wobei alle Substanz erstarrt ist, ist mit dem Auge nicht zu beobachten, und die übliche Methode ist, bei konstanter Badtemperatur den Stand des Thermometers, welches in die festgewordene Masse hineingesetzt ist, in gleichen Zeitintervallen abzulesen, um aus dem Gang der Abkühlung zu bestimmen, wenn die Erstarrung beendet ist.

Diese Bestimmungsweise des Erstarrungstrajektes ist aber ausgeschlossen, wenn das Thermometer in die erstarrende Masse nicht eingestellt werden kann, wie das hier der Fall war. Ich war also gezwungen, die Temperatur des Bades langsam steigen oder fallen zu lassen, bis alle feste Substanz, bezw. alle Flüssigkeit verschwunden war. Diese Momente wurden folgenderweise festgestellt.

Röhrchen aus ziemlich schwerschmelzbarem Glas von ungefähr $^1/_2$ cm Durchschnitt und 20 cm Länge wurden an einem Ende zugeschmolzen und birnenförmig ausgeblasen. Dann wurde das Gemisch von HgJ_2 und

AgJ eingetragen, das Rohr 4 cm über dem Reservoir zugeschmolzen und sofort ungefähr rechtwinklig umgebogen, so dass das Ganze aussah, wie Fig. 1 angibt.

Dieser Apparat wurde langsam in einem kupfernen Luftbade vorgewärmt auf etwa 250° und dann im Salzbad so hoch erhitzt, bis die ganze Masse geschmolzen war. Dieses war wegen der dunkelroten Farbe der Schmelze nicht leicht zu sehen, und daher wurde der Apparat dann und wann um 180° umgedreht, und die schon gebildete Flüssigkeit lief alsdann von *A* nach *B*, während die noch feste Masse in *A* zurückblieb (Fig. 2).

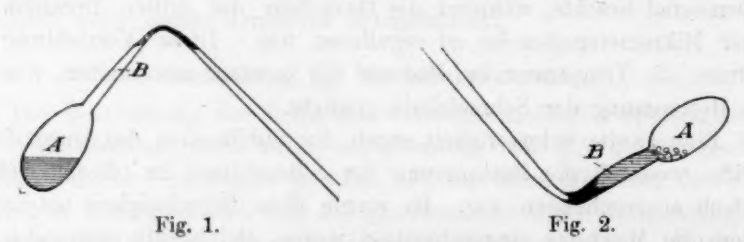


Fig. 1. Fig. 2.

Wenn noch sehr wenig fester Stoff übrig war, wurde die Temperatur sehr langsam gesteigert und der Apparat kräftig geschüttelt. Bei jedem halben Grade überzeugte ich mich durch Umdrehen, ob noch fester Stoff vorhanden war, und als endlich alles verschwunden war, wurde das Thermometer abgelesen und die beobachtete Temperatur als der richtige Endschmelzpunkt notiert.

Um jetzt den Enderstarrungspunkt zu bestimmen, wurde die geschmolzene Masse langsam abgekühlt. Es ergab sich dabei selten eine grössere Erstarrungsverzögerung als von ungefähr zwei Graden. Bei weiterer Temperaturerniedrigung erstarrte die Masse mehr und mehr. Dieselbe Operation, welche zur Bestimmung des Endschmelzpunktes ausgeführt war, wurde auch hier angewendet, und zwar in der Weise, dass jetzt die Temperatur bestimmt wurde, bei welcher beim Umdrehen des Apparates keine Flüssigkeit mehr von *A* nach *B* lief. Während der Endschmelzpunkt so auf $^1/_2$° genau zu bestimmen war, zeigte sich hier, dass besonders bei hohem Gehalt an Silberjodid, wegen der Zähflüssigkeit der beinahe erstarrten Masse, die Resultate bei verschiedenen Versuchen um 5°, bisweilen um 10° schwankten. Die Schmelzlinie erwies sich aber bei den niedrigen Temperaturen am interessantesten, und dort waren die Bestimmungen der Enderstarrung wohl bis auf einen Grad sicher.

Über die Herstellung der Mischungen ist noch folgendes mitzuteilen:

Bellati und Romanese arbeiteten so, dass die abgewogenen Quantitäten HgJ_2 und AgJ mit Alkohol zusammengerieben, danach der Alkohol abgedampft und die Masse getrocknet wurde.

Es schien mir aber besser, die abgewogenen Quantitäten vorher zu mischen und zusammenzuschmelzen. Dies wurde in einem besondern Rohr von schwer schmelzbarem Glas ausgeführt, das vorher zugeschmolzen war. Nach dem Erstarren wurde das Rohr zerbrochen, das Gemisch gepulvert und in den oben beschriebenen Apparat eingetragen.

Obwohl das HgJ_2 und AgJ vor der ersten Mischung sorgfältig gewogen wurden, war die Zusammensetzung doch nach der Schmelzung ein bischen geändert, wegen der grossen Dampfspannung des HgJ_2. Es wäre natürlich möglich gewesen, den Gehalt an HgJ_2, resp. AgJ der festen Masse besonders zu bestimmen. Dies schien aber unnötig, erstens, weil genug Stoff genommen wurde, um den durch Verdampfung entstandenen Fehler vernachlässigen zu können, und zweitens, weil bei der Bestimmung selbst im kreisförmigen Apparat diesem Übelstand doch nicht vorzubeugen und dementsprechend ein kleiner Fehler unmöglich zu vermeiden war.

Die Schmelz- und Erstarrungskurven.

Es wurden 17 Punkte der Schmelz- und Erstarrungskurven bestimmt, namentlich von HgJ_2 und AgJ selbst und von fünfzehn verschiedenen Mischungen, wobei folgende Resultate erhalten wurden.

Mol.-% AgJ	Endschmelzpunkt	Enderstarrungspunkt
0	257	257
3	254	248
6	251	242
10	248	242
13	246	242
18	257½	242
20	264	246
30	295½	265
40	327	290
50	357	318
60	387	346
70	420	366
74	433	378
80	454	414
90	489	470
95	507	492
100	526	526

Die Erstarrungspunkte sind Mittelwerte von verschiedenen Versuchen. Das Gefäss, in welchem der Schmelzpunkt des reinen AgJ

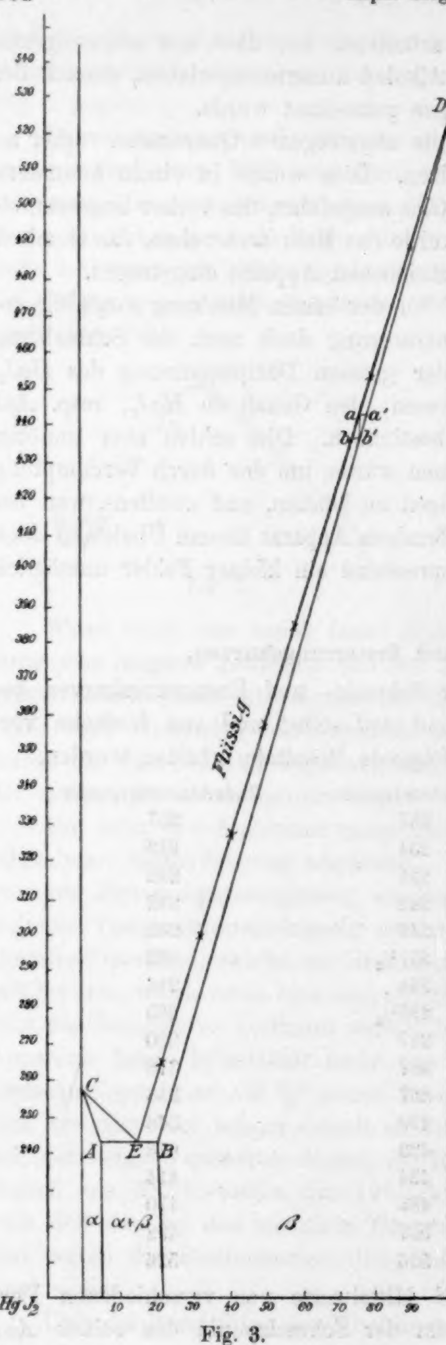


Fig. 3.

bestimmt wurde, war nach dem Versuch gelblich gefärbt, infolge von aufgelöstem Silbersalz.

Was die Farbe der Mischungen anbelangt, waren die geschmolzenen Massen alle rotbraun, der feste Stoff aber nach völligem Erkalten von 0—40% *AgJ* rot, von 50—100% *AgJ* gelb gefärbt. Die Farben änderten sich aber verschieden je nach dem Prozentgehalt an *AgJ*, wie im folgenden Kapitel ausführlich erwähnt werden wird.

Wenn wir jetzt zur graphischen Darstellung die oben erwähnten Temperaturen als Funktion der Konzentration aussetzen, bekommen wir nebenstehende Fig. 3.

Hierin geben *CE* und *DE* die Endschmelzpunkte oder Anfangspunkte der Erstarrung an. Alle Punkte oberhalb derselben stellen geschmolzene Gemische dar. Die Lage des Punktes *E* wird mit grösster Schärfe bei 15 Mol-% *AgJ* abgelesen beim Schnittpunkt von *CE* und *DE*.

Die Endpunkte der Erstarrung liegen entweder auf der absteigenden Kurve *AC* und *BD* oder auf der Horizontallinie *AEB* bei 242°.

Die Punkte *A* und *B* gehören — wie leicht aus den Schnittpunkten der beiden

Kurven mit der Horizontallinie gefunden wird — zu den Konzentrationen 5 und 20 Mol-% AgJ. Nach der Theorie von Prof. Bakhuis Roozeboom[1]) erweist sich dieser Erstarrungstypus als ein solcher, wobei aus allen flüssigen Mischungen sich nur Mischkristalle bilden, die Mischungsreihe der festen Phase aber nicht kontinuierlich ist, d. h. im festen Zustande keine Mischkristalle von jeder Zusammensetzung bestehen können.

Nehmen wir beispielsweise ein flüssiges Gemisch von 75% AgJ (siehe Fig. 3) und kühlen es ab, dann setzen sich daraus zuerst Mischkristalle a' ab, und wir gehen mit der übrig bleibenden Flüssigkeit der oberen Linie entlang von a bis b, mit den erhaltenen Mischkristallen durchlaufen wir die untere Linie von a' bis b'. Wenn die ganze Masse bei b' erstarrt ist, haben wir also Mischkristalle von der Zusammensetzung b', und diese können bei weiterer Abkühlung zuerst ungeändert bestehen bleiben. So geht es mit allen flüssigen Gemischen von 100 bis 20, und ebenso von 5—0% AgJ. Bei flüssigen Gemischen zwischen 5 und 20% liegt die Sache jedoch anders. Da zeigt die Mischungsreihe eine Lücke, und es können Mischkristalle von 5 — 20% AgJ überhaupt nicht existieren. Wenn wir z. B. eine flüssige Mischung von 10% AgJ abkühlen, und auf dem Punkte c (siehe Fig. 4) der obern Linie angelangt sind, dann scheiden sich beim weitern Abkühlen daraus Mischkristalle von der Konzentration d ab.

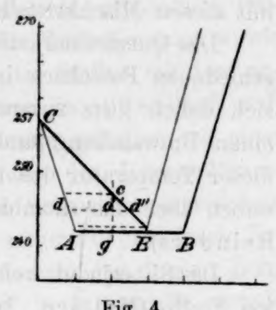


Fig. 4.

Die restierende Flüssigkeit hat somit die Konzentration d''.

Beim weitern Sinken mit der Temperatur sollen wiederum die sich ausscheidenden Mischkristalle von d nach A gehen, und die Flüssigkeit geht der obern Linie entlang nach E hinzu.

Bei 242° haben wir also ein Gemisch von Mischkristallen A und Flüssigkeit E, welche letztere bei weiterer Abkühlung zu einer Mischung von Mischkristallen A und B erstarrt. Wenn wir eine Quantität p von 10% AgJ und 90% HgJ_2 abkühlen, und die Temperatur erreicht ist, bei welcher Flüssigkeit d'' mit Mischkristallen d koexistieren, haben wir eine Menge $\frac{d'd''}{dd''}p$ der Kristalle d, und $\frac{dd'}{dd''}p$ an Flüssigkeit d''.

Bei weiterm Erstarren können wir immer auf diese Weise die Quantitäten an Mischkristallen und Flüssigkeit finden, indem wir die

[1]) Diese Zeitschr. **30**, 387 (1899).

Stücke betrachten, in welche die Horizontallinien durch die Vertikale *cg* geschnitten werden, und wenn wir also auf 242° angelangt sind, haben wir $\frac{Ag}{AE}p$ Flüssigkeit der Zusammensetzung E und $\frac{gE}{AE}p$ Mischkristalle der Zusammensetzung A. Die Flüssigkeit E erstarrt bei weiterer Abkühlung, jedoch bei konstanter Temperatur zu Mischkristallen A und B und wiederum im Verhältnisse von EB an A und EA an B. Wie es weiter beim Abkühlen mit dem resultierenden Gemisch A und B geht, werden wir im nächsten Kapitel sehen.

Von 0—5% AgJ haben wir also unter 242° homogene Mischkristalle, ebenso von 20—100% AgJ, zwischen 5 und 20% aber ein Konglomerat von Mischkristallen der Zusammensetzungen A und B.

Bestimmung der Umwandlungstemperaturen.

Wir wollen uns jetzt mit der Frage beschäftigen, „was geschieht mit diesen Mischkristallen bei weiterer Temperaturerniedrigung?"

Das Quecksilberjodid und das Silberjodid sind beide bereits von verschiedenen Forschern in dieser Beziehung untersucht worden. Es hat sich dabei, kurz zusammengefasst, gezeigt, dass das Quecksilberjodid einen Umwandlungspunkt hat bei 127°, und zwar so, dass unterhalb dieser Temperatur das tetragonale, rote Quecksilberjodid, oberhalb derselben aber das rhombische, gelbe Salz besteht (Rodwell, Schwarz, Reinders).

Das Silberjodid, wohl einer der in dieser Hinsicht am meisten studierten Stoffe (Mallard, Le Chatelier, Schwarz, Kohlrausch, Rodwell) hat eine Umwandlungstemperatur bei 146—147° und wandelt sich dabei beim Erwärmen vom hexagonalen System ins reguläre um. Die gelbe Farbe des Salzes verwandelt sich dabei in orangerot.

Zur Bestimmung des Umwandlungspunktes gibt es bekanntlich verschiedene Methoden[1]), welche bei einzelnen Stoffen bereits gute Resultate gegeben haben. Jedoch ist es wohlbekannt[2]), dass es sich bei Mischkristallen meistenteils nicht um eine bestimmte Temperatur handelt, wobei die eine Modifikation in die andere übergeht, sondern um eine Reihe von Temperaturen, während welcher der Übergang des einen Zustandes in den andern stattfindet, genau so, wie wir das auf Seite 599 für die flüssigen Mischungen gesehen haben.

Nun ist es von vornherein klar, dass die Erscheinung, wovon

[1]) Vgl.: Die heterogenen Gleichgewichte von H. W. Bakhuis Roozeboom **1**, 110 ff.
[2]) Bakhuis Roozeboom, Diese Zeitschr. **30**, 413 (1899).

man sich zur Erkennung der Umwandlung bei einem einheitlichen Stoff bedient, ob sie thermischer, volumetrischer oder optischer Natur sei, und welche deutlich hervortritt, wenn die ganze Umwandlung sich bei einer bestimmten Temperatur vollzieht, weniger scharf zu beobachten ist, wenn die Erscheinung sich über ein Temperaturintervall verteilt und desto undeutlicher wird, je grösser dasselbe ist.

Es war daher zu erwarten, dass es, wenigstens wenn die Temperaturreihe gross ist, ungemein schwierig sein würde, bestimmte Umwandlungen zu finden. Das erhaltene Resultat war indessen ungemein günstig, denn mit nur geringen Ausnahmen war das Temperaturtrajekt deutlich und in manchen Fällen sogar recht scharf wahrnehmbar.

Die thermometrische Methode erwies sich für die Mischungen von HgJ_2 und AgJ gut brauchbar und wurde ihrer Einfachheit wegen fast überall angewendet. Nur in Spezialfällen oder da, wo thermometrisch nichts zu finden war, wurde das Dilatometer zu Hilfe genommen. Bei der thermischen Methode wendete ich zwei in einander geschobene Probierrohre von ungleichem Durchmesser an. Der Zwischenraum wurde zur langsamern Abkühlung, resp. Erwärmung des Stoffes mit lose angepresster Watte gefüllt und darnach das Ganze im Olivenölbad aufgestellt. Das Bad wurde auf konstanter Temperatur gehalten mit einer kleinen regulierbaren Flamme. Zur Bestimmung des Umwandlungstrajektes wurde der Stoff, welcher, wie bei den Schmelzungsversuchen, aus HgJ_2 und AgJ in abgewogenen Mengen hergestellt und nach Zusammenschmelzen und Erstarrung pulverisiert war, ins innere Rohr eingetragen. Ein kleines Anschützthermometer, in $^1/_{10}{}^0$ geteilt, wurde in den Stoff gesteckt, so dass das Quecksilberreservoir ganz umhüllt war, wofür ungefähr 6 g erforderlich waren. Dann wurde die Badtemperatur 10—15° höher als die höchste Temperatur des provisorisch bestimmten Umwandlungspunktes (bezw. die höchste Temperatur des Trajektes) gebracht und von ungefähr 10° unter der Umwandlungstemperatur ab wurde genau die Zeit in Sekunden notiert, während welcher das Thermometer um 1° gestiegen war. Es ergab sich dann beim Umwandlungspunkt eine Verzögerung. So wurden für AgJ und HgJ_2 147°, resp. 127° gefunden.

Für die verschiedenen Mischungen von HgJ_2 und AgJ habe ich folgende Data bekommen[1]):

[1]) Der Raumersparnis wegen habe ich die grösste Hälfte der Ziffern weggelassen, indessen war die Beobachtung bei allen Bestimmungen mindestens über 25° gemacht.

5 Mol-% AgJ. Badtemperatur 145°.

Temperatur	Zunahme der Zeit in Sekunden
127°	17
128	17
129	20
130	28
131	197
132	34
133	25
134	26
135	

Umwandlungstemperatur 131·5°.

10 Mol.-% AgJ. Badtemperatur 145°.

Temperatur	Zunahme der Zeit in Sekunden
125°	11
127	12
128	26
129	160
130	42
131	23
132	15
133	16
134	

Umwandlungstemperatur 129½°.

15 Mol-% AgJ.

Badtemperatur 145°. Temp.	Zunahme der Zeit	Badtemperatur 135°. Temp.	Zunahme der Zeit	Badtemperatur 70°. Temp.	Zunahme der Zeit	Badtemperatur 25°. Temp.	Zunahme der Zeit
128	13	114	14	41	29	42	43
129	15	115	15	42	35	41	43
130	16	116	18	43	43	40	55
131	24	117	25	44	61	39	64
132	42	118	32	45	64	38	67
133	137	119	28	46	28	37	55
134	46	120	21	47	33	36	58
135	22	121	20	48	32	35	45
136		122		49		34	
Umwandlungstemp. 133½°.		Umwandlungstemp. 118½°.		Umwandlungstemp. ± 45°.		Umwandlungstemp. ± 38°.	

20 Mol-% AgJ.

Badtemperatur 139°. Temperatur	Zunahme der Zeit	Badtemperatur 139°. Temperatur	Zunahme der Zeit
125	19	115	17
126	22	116	18
127	24	117	40
128	29	118	21
129	257	119	14
130	44	120	12
131	35	121	14
132	41	122	15
133		123	
Umwandlungstemperatur 129½°.		Umwandlungstemperatur 117½°.	

25 Mol.-% AgJ.

Badtemperatur 145°.

Temp.	Zunahme der Zeit
128	
	17
129	
	19
130	
	25
131	
	47
132	
	92
133	
	32
134	
	24
135	
	25
136	

Umwandlungstemp. 132½°.

Badtemperatur 134°.

Temp.	Zunahme der Zeit
114	
	15
115	
	19
116	
	24
117	
	29
118	
	57
119	
	77
120	
	22
121	
	20
122	
	20
123	

Umwandlungstemp. 119½°.

Badtemperatur 68°.

Temp.	Zunahme der Zeit
41	
	27
42	
	38
43	
	52
44	
	90
45	
	142
46	
	38
47	
	27
48	
	31
49	

Umwandlungstemp. 45½°.

Badtemperatur 25°.

Temp.	Zunahme der Zeit
40	
	36
39	
	54
38	
	95
37	
	100
36	
	105
35	
	80
34	
	65
33	
	58
32	

Umwandlungstemp. ± 36°.

30 Mol.-% AgJ.

Badtemperatur 145°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
128	
	14
129	
	16
130	
	19
131	
	25
132	
	41
133	
	37
134	
	23
135	
	24
136	

Umwandlungstemperatur 132°.

Badtemperatur 138°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
114	
	14
115	
	16
116	
	21
117	
	39
118	
	45
119	
	35
120	
	14
121	
	14
122	

Umwandlungstemperatur 118½°.

35 Mol.-% AgJ.

Badtemperatur 145°.

Temp.	Zunahme der Zeit
111	
	14
112	
	16
113	
	18
114	
	22
115	
	29
116	
	35
117	
	42
118	
	48
119	
	34
120	
	16
121	
	17
122	

Umwandlungstemp. ±108½°.

Badtemperatur 70°.

Temp.	Zunahme der Zeit
40	
	32
41	
	34
42	
	44
43	
	60
44	
	112
45	
	140
46	
	59
47	
	35
48	
	29
49	

Umwandlungstemp. 45°.

Badtemperatur 25°.

Temp.	Zunahme der Zeit
43	
	37
42	
	39
41	
	46
40	
	92
39	
	133
38	
	130
37	
	85
36	
	57
35	

40 Mol.-% *AgJ*. Badtemperatur 140°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
115	18
116	21
117	38
118	59
119	33
120	21
121	

Umwandlungstemperatur 118°.

Es wurde zwischen den Temperaturen 104° und 136° auch dilatometrisch nach einer Umwandlung bei 118° gesucht, jedoch keine gefunden. Es erwies sich hier die thermische Methode also als zuverlässiger.

Auch bei 132° ist keine Volumenänderung beobachtet.

45 Mol.-% *AgJ*.

Badtemperatur 135°.

Temp.	Zunahme der Zeit
115	23
116	29
117	38
118	55
119	55
120	45
121	44
122	

Umwandlungstemp. 119°.

Badtemperatur 65°.

Temp.	Zunahme der Zeit
40	38
41	47
42	70
43	95
44	124
45	93
46	33
47	

Umwandlungstemp. 44½°.

Badtemperatur 25°.

Temp.	Zunahme der Zeit
42	40
41	63
40	147
39	117
38	97
37	72
36	

Umwandlungstemp. 40°.

Bei 50 Mol.-% *AgJ* habe ich thermometrisch sowohl als dilatometrisch nichts finden können, weder von oben nach unten noch umgekehrt. Es ist wiederholt zwischen 102° und 140° gesucht worden.

55 Mol-% *AgJ*.

Badtemperatur 160°.

Temp.	Zunahme der Zeit
136	19
137	23
138	30
139	49
140	47
141	41
142	38
143	34
144	29
145	

Umwandlungstrajekt 139½—142°.

Badtemperatur 70°.

Temp.	Zunahme der Zeit
40	35
41	45
42	79
43	135
44	180
45	159
46	41
47	28
48	

Umwandlungstemperatur 45°.

Badtemperatur 25°.

Temp.	Zunahme der Zeit
43	39
42	41
41	48
40	91
39	231
38	140
37	102
36	90
35	

Umwandlungstemperatur 38½°.

60 Mol.-% *AgJ*[1]. Badtemperatur 165°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
144	
	17
145	
	19
146	
	28
147	
	47
148	
	54
149	
	36
150	
	28
151	
	23
152	

Umwandlungstrajekt 147—150°.

63 Mol.-% *AgJ*. Badtemperatur 166°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
147	
	17
148	
	22
149	
	28
150	
	46
151	
	50
152	
	32
153	
	22
154	
	20
155	

Umwandlungstrajekt 150—152½°.

66 Mol.-% *AgJ*.

Badtemperatur 170°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
151	
	15
152	
	19
153	
	25
154	
	42
155	
	102
156	
	106
157	
	65
158	
	53
159	

Umwandlungstrajekt 155—157°.

Badtemperatur 65°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
43	
	50
44	
	60
45	
	82
46	
	123
47	
	302
48	
	217
49	
	178
50	
	112
51	

Umwandlungstemperatur 47½°.

70 Mol.-% *AgJ*. Badtemperatur 165°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
152	
	31
153	
	60
154	
	115
155	
	125
156	
	138
157	
	66
158	
	57
159	

Umwandlungstrajekt 154—157°.

75 Mol.-% *AgJ*.

Badtemperatur 169°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
140	
	15
141	
	17

Badtemperatur 65°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
41	
	35
42	
	41

[1]) Bei dieser Mischung habe ich bei sinkender Temperatur, also von oben nach unten, nichts finden können. Unzweifelhaft ist also die Verzögerung in dieser Richtung grösser wie in der andern.

Temperatur	Zunahme der Zeit
142	
143	20
144	24
145	30
146	54
147	100
148	88
149	81
150	86
151	94

Umwandlungstrajekt 145—147°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
43	
44	51
45	69
46	119
47	266
48	208
49	72
50	39

Umwandlungstemperatur 146½°.

80 Mol.-% *AgJ*.

Thermisch.

Badtemperatur 160°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
136	
137	14
138	16
139	20
140	28
141	63
142	62
143	48
144	44

Umwandlungstrajekt 140—142°.

Dilatometrisch.

Temperatur des Bades	Ölhöhe
137	61·0
138	61·5
139	62·1
140	62·8
141	63·4
142	63·4
	62·0
	61·5
	61·2
	60·6
	60·4
	60·2
	60·1
Nach 1 Stunde konstant	59·6
143	60·0
144	60·4
145	60·8

Umwandlungstemperatur 142°.

85 Mol.-% *AgJ*. Dilatometrisch.

Temperatur	Ölhöhe	
131	4	
132	8	
133	12	
134	16	
135	17½	
136	—10	
137	—20	konstant gehalten
138	—18	
139	—14	
140	—10	
141	— 6	

Umwandlungstrajekt 136—138°.

90 Mol.-% *AgJ*.

Thermisch.

Badtemperatur 161°.

Temp.	Zunahme der Zeit
131	
	20
132	
	23
133	
	35
134	
	222
135	
	85
136	
	33
137	
	30
138	

Umwandlungstemperatur 135°.

Badtemperatur 70°.

Temp.	Zunahme der Zeit
41	
	37
42	
	42
43	
	51
44	
	76
45	
	111
46	
	73
47	
	39
48	

Umwandlungstemperatur 45½°.

Dilatometrisch.

Temp.	Ölhöhe
131	64·4
132	65·1
133	66·0
134	66·3
135	63·4
136	64·4
137	65·3
138	66·3

Umwandlungstemperatur 135½°.

92½ Mol.-% *AgJ*. Badtemperatur 153°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
130	
	19
131	
	24
132	
	34
133	
	73
134	
	400
135	
	40
136	
	25
137	

Umwandlungstrajekt 134—135°.

95 Mol.-% *AgJ*.

Badtemperatur 155°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
130	
	14
131	
	18
132	
	22
133	
	32
134	
	213
135	
	104
136	
	59
137	
	54
138	
	50
139	
	40
140	
	23
141	
	18
142	
	16
143	

Umwandlungstrajekt 134—140°.

Badtemperatur 65°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
42	
	42
43	
	51
44	
	65
45	
	96
46	
	84
47	
	60
48	

Umwandlungstemperatur 45½°.

$97\frac{1}{2}$ Mol.-% *AgJ*.

Badtemperatur 153°.

Temperatur	Zunahme der Zeit
131	
	18
132	
	24
133	
	33
134	
	140
135	
	80
136	
	54
137	
	76
138	
	95
139	
	115
140	
	100
141	
	140
142	
	112
143	
	55
144	
	39
145	
	30
146	
	32
147	

Umwandlungstrajekt 135—144°.

Es sind also die folgenden Umwandlungstrajekte oder -temperaturen gefunden worden:

Mol.-% *AgJ*				
0		127	—	—
5		129 —132	—	Nichts gefunden
10		$128\frac{1}{2}$—$131\frac{1}{2}$	—	"
15		132 —133	118—119	44 —46
20		129 —130	116—119	—
25		132 —133	117—119	$43\frac{1}{2}$—46
30		132 —133	117—119	—
35		Nichts	117—119	44 —46
40		—	117—119	—
45		—	117—119	43 —46
50		Nichts gefunden		—
55	$139\frac{1}{2}$—144			42 —46
60	147 —150			—
63	150 —$152\frac{1}{2}$			—
66	155 —$157\frac{1}{2}$			46 —50
70	154 —157			—
75	145 —147			44 —48
80	140 —142			—
85	135 —137			—
90	135			44 —46
$92\frac{1}{2}$	134 —135			—
95	134 —140			45 —47
$97\frac{1}{2}$	135 —144			—
100	147			Nichts gefunden

Besprechung der Umwandlungerscheinungen.

Wir haben im ersten Abschnitt gesehen, dass sich aus den geschmolzenen Gemischen verschiedener Konzentration zweierlei homogene Mischkristalle des Typus α und β absetzen, und zwar von HgJ_2 bis 5% AgJ die α-, und von 20—100% AgJ die β-Mischkristalle.

Die α-Kristalle sind rhombisch, die β-Krystalle regulär, zwischen 5 und 20% AgJ liegt ein Entmischungsgebiet, d. h. alle Schmelzen zwischen diesen beiden Konzentrationen erstarren zu einem Konglomerat von α-Mischkristallen der Zusammensetzung $95 HgJ_2.5 AgJ$ und β-Mischkristallen $80 HgJ_2.20 AgJ$, deren Verhältnis durch die Lage des betreffenden Punktes in bekannter Weise bestimmt wird. Wenn wir jetzt die Kristalle der verschiedenen Mischungsverhältnisse bei sinkender Temperatur weiter studieren, finden wir zunächst beim reinen Quecksilberjodid einen Umwandlungspunkt bei 127°, also bei genau derselben Temperatur wie die andern Beobachter. Indessen sei bemerkt, dass die Umwandlungspunkte der verschieden zusammengesetzten Mischungen nach der oben beschriebenen thermischen Methode meistenfalls nicht von oben nach unten, sondern von unten nach oben, also bei steigender Temperatur gesucht wurden. Es hat sich namentlich gezeigt, dass diese beiden Arbeitsweisen nicht zu denselben Resultaten führten. Schon Bellati und Romanese fanden Temperaturdifferenzen, wenn sie die Umwandlungen nach diesen beiden Richtungen hin studierten, und zwar von ungefähr 10°. Meine eigenen Versuche[1]) schlossen sich hierbei völlig an, und weil der Umschlag von unten nach oben deutlicher und schärfer hervortrat, wie von oben nach unten, habe ich die in der ersten Weise gefundenen Daten als die richtigen angesehen. In dieser Wahl liegt eine gewisse Willkür, aber die gefundenen Werte sind so am besten vergleichbar.

Nun wurde (auf Seite 604) schon hervorgehoben, dass die Umwandlungen der verschiedenen Mischungen sich nicht immer bei einer und derselben Temperatur vollziehen. Theoretisch können wir einen derartigen Umschlag nur bei chemischen Verbindungen oder in Punkten, wo drei feste Phasen zusammenkommen, erwarten. Die Umwandlungstrajekte nun lassen sich nach der jetzigen Erfahrung öfters nur schwerlich finden, und meistens tritt nur einer der beiden Endpunkte deutlich hervor. Doch ist es mir, wenigstens bei einigen Gemischen, gelungen, den Verlauf des Trajektes scharf anzudeuten. Anderseits aber tritt der Umschlag nicht immer bei derselben Temperatur auf, wenn man mit einer bestimmten Konzentration die Versuche mehrmals wiederholt. Wir

[1]) Vergl. die letzten Tabellen bei 15, 25, 35, 45 und 55 Mol.-% AgJ.

haben in solchen Fällen deutlich mit einer Verzögerung des Umschlags zu tun, und es ist öfters nur der Zusammenhang der verschiedenen Resultate, der zu einer verteidigenden Entscheidung Veranlassung gibt. Es hängt dieses selbstverständlich mit der Bestimmungsmethode selbst zusammen. Wie schon bei deren Beschreibung hervorgehoben wurde, ist die Temperatur des Bades so gewählt worden, dass der Effekt des Umschlages möglichst deutlich hervortrat. Es ergab sich dieses Resultat und einer Temperaturdifferenz von 15—20° zwischen der Umwandlungs- bei der Badtemperatur und bei einer gewissen Schnelligkeit des Temperatursteigens, welche jedenfalls nicht zu klein zu nehmen war.

Unter diesen Umständen war von vornherein zu erwarten, dass nicht der ganze Umschlag am Ende des Trajektes bei einer Temperatur gefunden werden würde, sondern dass die Umwandlung über zwei oder mehrere Grade hervortreten könnte. Es ist dieses ein Hinterbleiben der Umwandlung beim Gang des Thermometers.

Ein wichtiger und mit dieser letzten Tatsache zusammenhängender Umstand ist weiter die Wärmequantität, welche bei der Umwandlung (von unten nach oben) absorbiert wurde, deren Grösse selbstverständlich abhängig ist von der Menge der sich umwandelnden Kristalle. Vorausgesetzt, dass bei jedem Mischungsverhältnis dieselbe Quantität Stoff genommen wird, so wäre aus dem Gang des Thermometers zu entscheiden, nach welcher Richtung hin die Menge der an der Umwandlung teilnehmenden Kristalle zu- oder abnahm. Dieses tritt besonders deutlich zu Tage, wenn der Gang des Thermometers als Funktion der Zeit graphisch aufgetragen wird, wie das bei den verschiedenen untersuchten Konzentrationen in den Figuren, und zwar auf derselben Skala[1]) ausgeführt ist.

Wenn wir also die auf diese Weise erhaltenen Resultate nunmehr eingehend betrachten, wollen wir uns zunächst mit denjenigen Konzentrationen beschäftigen, welche einen Umschlag in der Nähe von 132° gegeben haben, dieses sind:

5% *AgJ*	bei	129—132°
10% *AgJ*		129—131°
15% *AgJ*		132—134°
20% *AgJ*		129—130°
25% *AgJ*		132—133°
30% *AgJ*		132—134°

Bei 35 und mehrern Prozenten ist kein Umschlag konstatiert worden.

Die Intensität der Umwandlungserscheinungen nimmt, wie aus der

[1]) Die Skala der Fig. 9 ist jedoch die Hälfte der andern.

graphischen Darstellung leicht ersichtlich ist, nach 10% AgJ zu, und von dort an nach höhern Prozenten langsam ab (mit Ausnahme von 20%, bei welcher Beobachtung zu viel Stoff genommen wurde).

Zur linken Seite von 5% und zur rechten von 30% stirbt die Erscheinung aus. Ich habe die Grenzen bei 2% und 35% angenom-

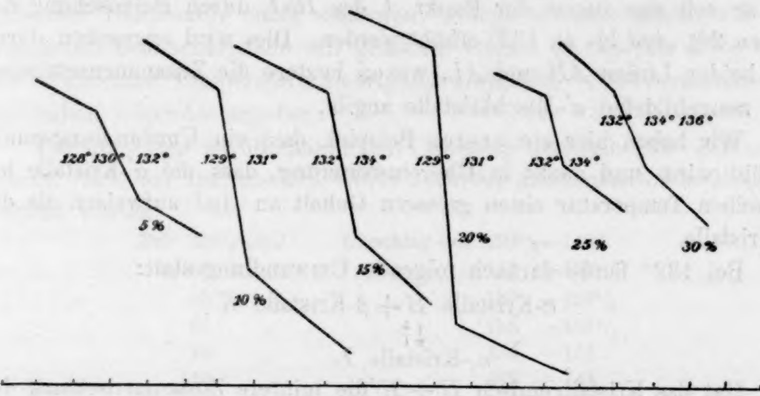


Fig. 5.

men und meine, dass die Verhältnisse in dieser Gegend am besten durch die Fig. 6. dargestellt werden können.

Daselbst ist A der Umwandlungspunkt des reinen HgJ_2, das bei 127° von der rhombischen (α) in die tetragonale (α') Modifikation übergeht. Bei 242° hatten wir α-Mischkristalle bis zu $\pm$ 5% an AgJ als obere Grenze. Derselbe hat sich nun bis auf $\pm$ 2% erniedrigt, Punkt H. Umgekehrt hat sich dann die Grenze der β-Mischkristalle, welche bei 242° 20% AgJ enthielten, bei 132° auf $\pm$ 35% vergrössert (Punkt K). Die Lücke in der Mischungsreihe ist also wie gewöhnlich durch Temperaturerniedrigung deutlich vergrössert.

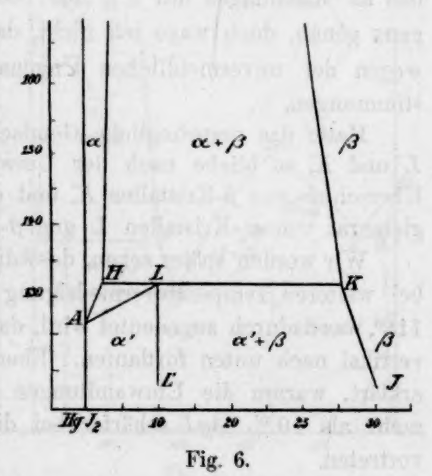


Fig. 6.

Dass der Umschlag von 5 bis 30% AgJ ziemlich genau bei derselben Temperatur gefunden wurde, kann schwerlich anders gedeutet werden, als durch die Annahme, dass daselbst die Umwandlung der zwei Arten Mischkristalle, die von höhern

Temperaturen ab nebeneinander bestanden, in eine dritte Art stattfindet. Diese drei Phasen bilden dann bei konstantem Druck ein monovariantes System und müssen dann für alle Konzentrationen zwischen H und K dieselbe Umwandlungstemperatur aufweisen.

Da diese bei 132° gefunden wurde, welche oberhalb 127° gelegen ist, so soll also zuerst der Punkt A des HgJ_2 durch Beimischung der ersten 2% AgJ bis zu 132° erhöht werden. Dies wird angegeben durch die beiden Linien AH und AL, wovon letztere die Zusammensetzungen der neugebildeten α'-Mischkristalle angibt.

Wir haben hier ein erstes Beispiel, dass ein Umwandlungspunkt erhöht wird, und damit in Übereinstimmung, dass die α'-Kristalle bei derselben Temperatur einen grössern Gehalt an AgJ aufweisen als die α-Kristalle.

Bei 132° fände darnach folgende Umwandlung statt:

$$\alpha\text{-Kristalle } H + \beta\text{-Kristalle } K$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$\alpha_1\text{-Kristalle } L.$$

Hat das Kristallgemisch $H + K$ die mittlere Zusammensetzung des Punktes L ($\pm$ 10%), so wird es also bei Abkühlung unterhalb 132° gänzlich in α_1-Kristalle umgewandelt. Liegt die Zusammensetzung zwischen H und L, so bleiben α-Kristalle neben α_1-Kristalle übrig[1]), von denen erstere sich bei weiterer Temperaturerniedrigung successiv in die zweiten umsetzen sollten, bis die Linie AL überschritten ist. Zufälligerweise stimmt das an Mischungen mit 5% AgJ beobachtete Temperaturintervall damit ganz genau, doch wage ich nicht, darauf zu grosses Gewicht zu legen, wegen der unvermeidlichen Ungenauigkeit in allen Umwandlungsbestimmungen.

Hatte das ursprüngliche Gemisch eine Zusammensetzung zwischen L und K, so bliebe nach der Umwandlung unterhalb 132° noch ein Überschuss von β-Kristallen K, und die Masse bestand aus einem Konglomerat von α_1-Kristallen L und β-Kristallen K.

Wir werden später sehen, dass diese sich in ihrer Zusammensetzung bei weiterer Temperaturerniedrigung vermutlich nur wenig ändern, bis 118°, was dadurch angedeutet wird, dass die Grenzlinien LL' und KJ fast vertikal nach unten fortlaufen. Eben aus diesem Umstande wird dann erklärt, warum die Umwandlungen bei 132° in den Mischungen mit mehr als 10% AgJ schärfer bei dieser bestimmten Temperatur hervortreten.

---

[1]) Für die mehr detaillierte Besprechung dergleichen Umwandlungen wird verwiesen auf die Abhandlung von van Eijk, Diese Zeitschr. **30**, 449 (1899).

Unterhalb 132—127° sind also die α-Kristalle gänzlich verschwunden, daher wird in der spätern Fig. 12, worin alle Erscheinungen in ihrem Zusammenhang graphisch dargestellt sind, das Gebiet dieser Mischkristalle durch die Figur *CFHA* angegeben.

Bevor wir die Umwandlungen in dem $\alpha' + \beta$-Gebiete bei herabsinkender Temperatur näher studieren, wollen wir erst sehen, wie die homogenen β-Mischkristalle mit grösserm Gehalt an *AgJ* als 50% sich bei fortgesetzter Temperaturerniedrigung verhalten. Die Versuchsresultate haben folgendes ergeben:

Bei 50% *AgJ* ist überhaupt kein Umschlag oberhalb 100° gefunden, obwohl nach der thermischen, sowie nach der dilatometrischen Methode gesucht wurde.

Bei	55% *AgJ*	Umschlag von	139½—142°
	60 „	„	147 —150
	63 „	„	150 —152½
	66 „	„	155 —157½
	70 „	„	154 —157
	75 „	„	145 —147
	80 „	„	140 —142
	85 „	„	135 —137 (dilatometrisch)
	90 „	„	135°
	92½ „	„	134 —135
	95 „	„	134 —140
	97½ „	„	135 —144
	100 „	„	147°

Wenn wir zunächst die höchsten Temperaturen dieser Umwandlung als Endpunkte von Umwandlungstrajekten betrachten, tritt sofort hervor, dass dieselben von 55—90% *AgJ* eine kontinuierliche Kurve *JMN* (Fig. 7) bilden, deren Maximum ziemlich scharf bei 66 Mol.-% liegt, also der Zusammensetzung $HgJ_2 . 2AgJ$ entspricht. Der erste Gedanke, der sich aufdrängt, ist, dass wir in diesem Punkte, also bei 158°, die Umwandlung homogener Mischkristalle in eine chemische Verbindung von derselben Zusammensetzung haben.

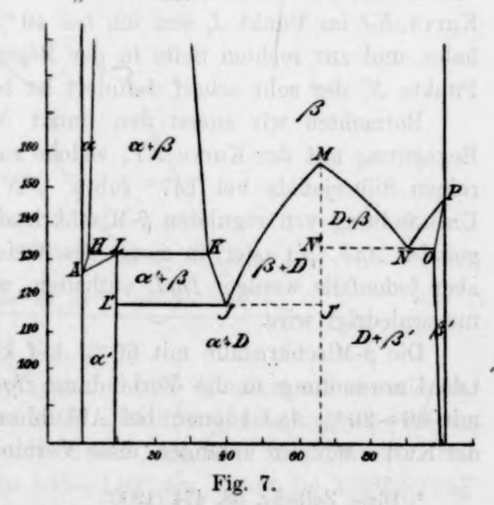


Fig. 7.

Nehmen wir Mischkristalle mit kleinerm oder grösserm Gehalt an *AgJ* (also zur linken oder zur rechten Seite von *M*) so wird die Temperatur, wobei die Bildung des Doppelsalzes aus den Mischkristallen anfängt, erniedrigt, und die Kurve *JMN* wäre also ein genaues Analagon der Erstarrungskurve einer chemischen Verbindung aus einer Reihe Lösungen, wobei das Maximum für die gleich zusammengesetzte Lösung gilt. Wir hätten hier also das zweite Beispiel der Ausscheidung einer chemischen Verbindung aus einer kontinuierlichen Reihe von Mischkristallen. Das erste Beispiel wurde von Adriani[1]) bei der Bildung von racemischem Kampferoxim aus inaktiven Mischkristallen gefunden.

Kurz nach der vorläufigen Veröffentlichung der jetzt beschriebenen Versuche fanden Heycock und Neville[2]) ein drittes Beispiel beim System $Cu + Sn$, wo sich aus homogenen Mischkristallen bis 670° die Verbindung Cu_3Sn bildet, welche Temperatur auch beiderseits dieser Zusammensetzung erniedrigt wird.

Auch die Bildung von Eisenkarbid (Fe_3C) aus Martensit-Mischkristallen kann zum Vergleich herangezogen werden, doch ist die Sachlage dort insoweit verschieden, dass da Mischkristalle vor der Zusammensetzung der Verbindung nicht existieren, so dass nur ein Teil der einen Hälfte der Kurve, die mit *IMN* übereinstimmen würde, bekannt ist[3]).

Das jetzige Beispiel bietet nun ebenso wie dasjenige von Cu_3Sn die Besonderheit, dass die Bildungskurve der Verbindung beiderseits einen Abschluss findet, zur linken Seite in der Begegnung mit der Kurve *KJ* im Punkt *J*, den ich bei 40 % *AgJ* und 118° angenommen habe, und zur rechten Seite in der Begegnung mit der Kurve *PN* im Punkte *N*, der sehr scharf definiert ist bei 90 % *AgJ* und 135°.

Betrachten wir zuerst den Punkt *N*. Dieser entsteht durch die Begegnung mit der Kurve *NP*, welche zum Umwandlungspunkte *P* des reinen Silberjodids bei 147° führt. *PN* ist also die Anfangslinie der Umwandlung von regulären β-Mischkristallen, entweder in reines hexagonales *AgJ* (β') oder in neue Mischkristalle dieses β'-Typus, welche aber jedenfalls weniger HgJ_2 enthalten, weil die Umwandlungstemperatur erniedrigt wird.

Die β-Mischkristalle mit 66 % *AgJ* konnten im Punkte *M* eine totale Umwandlung in die Verbindung $HgJ_2 . 2AgJ$ erfahren; diejenigen mit 66—90 % *AgJ* können bei Abkühlung bis zum betreffenden Punkt der Kurve *MN* nur anfangen, diese Verbindung auszuscheiden, und diese

[1]) Diese Zeitschr. **33**, 474 (1900).
[2]) Proc. Roy. Soc. **69**, 320 (1901).
[3]) Diese Zeitschr. **34**, 437 (1901).

Ausscheidung wird sich unterhalb der Kurve fortsetzen, so dass wir im Dreieck $N'MN$ Konglomerate haben würden von $D+\beta$, wenn wir die Verbindung durch D darstellen. Die Zusammensetzung der β-Kristalle wird sich dabei bis zum Punkte N verschieben.

Anderseits würde auf der Linie PN die Ausscheidung von β'-AgJ oder von Mischkristallen desselben mit wenig HgJ_2 anfangen, wodurch ebenfalls die Zusammensetzung der β-Kristalle sich bis zu N verschiebt.

Unterhalb N müssen dann diese letztern sich gänzlich umwandeln in ein Konglomerat von $D+\beta_1$, N wäre also vollkommen vergleichbar mit einem eutektischen Punkte, wo eine Lösung zu einem Konglomerat einer Verbindung und einer Komponente (eventuell Mischkristalle) erstarrt. Nach dieser Betrachtung sollten dann auf der horizontalen Linie $N'NO$, die durch N geht, alle Mischungen zuletzt zerfallen in Doppelsalz $+\beta'$-Kristalle. Der thermische oder dilatometrische Effekt sollte von N nach N' oder O aussterben.

Sehen wir jetzt, wie dies mit den Beobachtungen stimmt. Wir nehmen zuerst die Mischungen von 90—100 % AgJ. Dabei wurde gefunden:

90%	135°
92·5%	134—135
95	134—140
97·5	134—143
100	147

Weiter sind die thermischen Bestimmungen dieser Umwandlungen in Fig. 8 graphisch dargestellt.

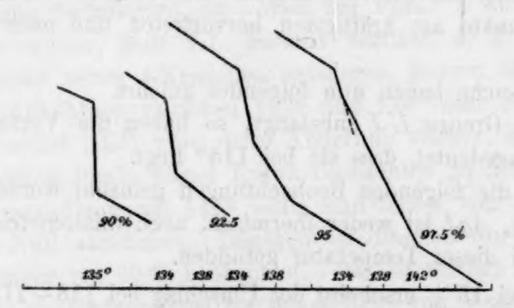


Fig. 8.

Das Resultat ist sehr befriedigend. Bei 90 % haben wir einen deutlichen Umschlag sehr genau bei 135°. Bei 92·5 % ist er etwas weniger stark und scharf; bei 95 % wandelt sich ein noch kleinerer Teil bei etwa 135°, das Übrige zwischen 135—140° um, daher die Verzögerung der Temperatursteigerung deutlich aus zwei Linien besteht; bei 97·5° ist der erste Teil noch kleiner, der zweite noch grösser und läuft bis

143°. Alles dies stimmt sehr befriedigend mit der Figur *NPO*, wenn wir *O* bei etwa ± 98 % annehmen, also nur eine äusserst geringe Mischbarkeit des β'-*AgJ* mit HgJ_2 voraussetzen.

An der andern Seite von *N* ist noch bei 85 % *AgJ* eine ganz schwache Andeutung einer Umwandlung in der Nähe von 135° gefunden (siehe Tabelle Seite 609), doch weiter nicht. Wir kommen sofort hierauf zurück.

Die Kurve *MJ*, die den Anfang der Umwandlung des Doppelsalzes in Mischkristalle β mit weniger als 66 % *AgJ* angeben sollte, schneidet nach Fig. 7 bei etwa 40 % *AgJ* und 118° die Kurve *KJ*, welche die Grenze der β-Mischkristalle angab, welche neben den α'-Mischkristallen des roten Quecksilberjodidtypus bestehen konnten. Der Punkt *J* wäre also ebenso wie *N* vergleichbar mit einem eutektischen Punkte, wo die bei Abkühlung zuletzt resultierenden β-Mischkristalle *J* zerfallen in ein Konglomerat der beiden Phasen, die mit β_J auf den beiden Kurven koexistierten, nämlich einerseits *D* (Punkt *J'*), anderseits die α'-Mischkristalle von der Zusammensetzung *L'*. Es sollte dann auch die horizontale Linie *L'JJ'* die konstante Temperatur angeben, wobei Mischungen, deren Zusammensetzung zwischen *L'* und *J'* liegt, folgende Umwandlung erfuhren:

$$\beta\text{-Mischkristalle } J$$
$$\downarrow\uparrow$$
$$\alpha'\text{-Mischkristalle } L' + \text{Doppelsalz } J'.$$

Dabei sollte die Umwandlung der Mischung *J* vollständig sein und in diesem Punkte am kräftigsten hervortreten und nach *L'* und nach *J'* aussterben.

Die Versuche haben nun folgendes gelehrt.

Was die Grenze *L'J* anbelangt, so haben die Versuche ganz unzweifelhaft angedeutet, dass sie bei 118° liegt.

Es sind die folgenden Beobachtungen gemacht worden.

Bei 10 % *AgJ* ist weder thermisch, noch dilatometrisch eine Umwandlung bei dieser Temperatur gefunden.

Bei	15 %	erscheint	der	Umschlag	bei	118—119°
„	20	„	„	„	„	116—119
„	25	„	„	„	„	117—119
„	30	„	„	„	„	117—119
„	35	„	„	„	„	117—119
„	40	„	„	„	„	117—119
„	45	„	„	„	„	117—119
„	50	nichts gefunden.				

Es geschieht diese Umwandlung also offenbar bei der Temperatur von 118°. Sie ist, nach der angewandten Methode, innerhalb 2° verlaufen. Die Wärmezunahme der Stoffe als Funktion der Zeit zeigt die folgende Fig. 9.

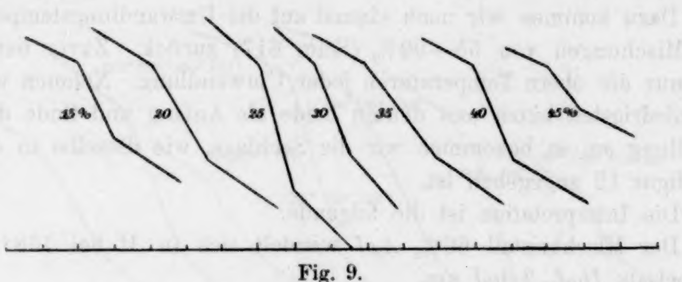


Fig. 9.

Es ist daraus abzulesen, dass die Wärmetönung des Umschlages von 15 % (wo sie zuerst wahrnehmbar war) zunimmt, von 40 % ab jedoch abnimmt, obwohl die Variation innerhalb 20 und 40 % nicht stark und einigermassen unregelmässig ist, was nur selten bei der Untersuchung von Umwandlungen in festen Mischungen zu umgehen ist. Ich habe jedoch den Punkt *J* bei 40 % *AgJ* angenommen, weil an diesem Punkt die Kurve *MJ* der horizontalen Linie bei 118° begegnet.

Deshalb muss nun auch die Kurve *KJ* hier ihr Ende finden. Für den Punkt *L'* habe ich 10 % angenommen, weil für 15 % der Umschlag bei 118° noch sehr deutlich beobachtet wurde, also die Linie *JL'* noch darüber hinaus fortzusetzen ist. Weil der Punkt *L* auch bei ± 10 % angenommen wurde, läuft *LL'* nahezu vertikal, d. h. die α'-Mischkristalle, welche neben β-Kristallen existieren, ändern ihre Zusammensetzung bei Abkühlung zwischen 132° und 118° sehr wenig. Mit den β-Kristallen selbst (*KJ*) wäre diese Änderung stärker, doch zu gering, um irgend einen Punkt dieser Kurve beobachten zu können.

Die Umwandlung bei 118° sollte nun ferner von *J* zu *J'* an Intensität bis Null abnehmen. Dagegen ist dieselbe nur noch bei 45 % und nicht mehr bei 50 % beobachtet. Das ist ähnlich dem Verhalten bei 135°, wo die Umwandlung zur linken Seite von *N* nur noch schwach, bei 85 % aber nicht weiter zur Beobachtung kam.

Nun ist es gänzlich unbegreiflich, warum die Umwandlung bei 50 % auf *JJ'* unmerkbar sein sollte, welche nach Fig. 7 an Intensität etwa gleich sein müsste der Umwandlung auf derselben Linie bei 28 %. Ebenso sollte die Umwandlung auf *NN'* bei 80 % nach der Berechnung etwa gleich derjenigen bei 94 % sein. Beide sind sehr deutlich beobachtet worden. Es ist also jedenfalls angewiesen, eine andere Erklärung zu

suchen, welche diese abwechselnden Ergebnisse besser verstehen lässt. Eine solche nun ist in der Annahme zu finden, dass das Doppelsalz sowohl mit HgJ_2 als auch mit AgJ bis zu einer bestimmten Grenze Mischkristalle bilden kann.

Dazu kommen wir noch einmal auf die Umwandlungstemperaturen der Mischungen von 55—90 % (Seite 617) zurück. Zuvor betrachten wir nur die obern Temperaturen jeder Umwandlung. Nehmen wir aber die niedrigsten hinzu und deuten beide als Anfang und Ende der Umwandlung an, so bekommen wir die Sachlage, wie dieselbe in der Gesamtfigur 12 angegeben ist.

Die Interpretation ist die folgende.

Der Mischkristall 66 % AgJ wandelt sich in M bei 158° in das Doppelsalz $HgJ_2 . 2\,AgJ$ um.

Diese Umwandlungstemperatur wird bei Zumischung von HgJ_2 erniedrigt, ebenso durch Zusatz von AgJ. Jedoch — wenn wir z. B. mit dem β-Mischkristall von 80 % AgJ, auf der Linie MN angelangt sind, setzt sich kein reines Doppelsalz, sondern ein Mischkristall von Doppelsalz und Silberjodid ab. Die beiden Mischkristalle β und D (wenn wir die neuen Mischkristalle mit dem Buchstaben D bezeichnen) bestehen dann neben einander, wie z. B. die α- und β-Kristalle in dem Entmischungsgebiet $FGHK$. Wenn wir mit der Temperatur noch weiter herabfallen, setzen sich immer mehr Mischkristalle D ab, und es bleiben weniger β-Mischkristalle übrig, bis diese letztern gänzlich verschwunden sind, wenn wir auf der Linie MN' angelangt sind.

Bei weiterer Temperaturerniedrigung treten wir ins homogene D-Gebiet. Genau so verfahren wir an der andern Seite von M. Aus den β-Mischkristallen mit weniger als 66 % AgJ setzten sich allmählich die neuen Mischkristalle D ab, bis wir auch hier ins D-Gebiet kommen.

Im allgemeinen geben die beiden Kurven JMN und $J'MN'$, welche jetzt Anfang und Ende der Umwandlung von β-Mischkristallen in Doppelsalz oder dessen Mischkristalle darstellen, ziemlich gut die für die Mischungen von 55—90 % gefundenen Umwandlungsintervalle an. Es ist übrigens begreiflich, dass die Umwandlung in ein Doppelsalz zumal in den extremen Mischungen Verzögerungen unterworfen sein kann, welche die Genauigkeit ihrer Messung beeinträchtigen. Dieses erscheint auch deutlich in der graphischen Darstellung (Fig. 10), worin wieder die Zeit als Funktion der Temperatur aufgetragen ist. Obwohl ganz gut hervortritt, dass die Wärmetönung in der Nähe der 66 % am grössten ist und vor und nach dieser Konzentration abnimmt, ist sie doch z. B. bei 63 % zu klein.

Die Lagen der Punkte N' und J' sind jetzt bei 85 und 50% AgJ angenommen, weil wir die Umwandlung bei 135° nur noch minimal bei 85% und diejenige bei 118° deutlich bei 45% und nicht mehr bei 50% beobachtet hatten.

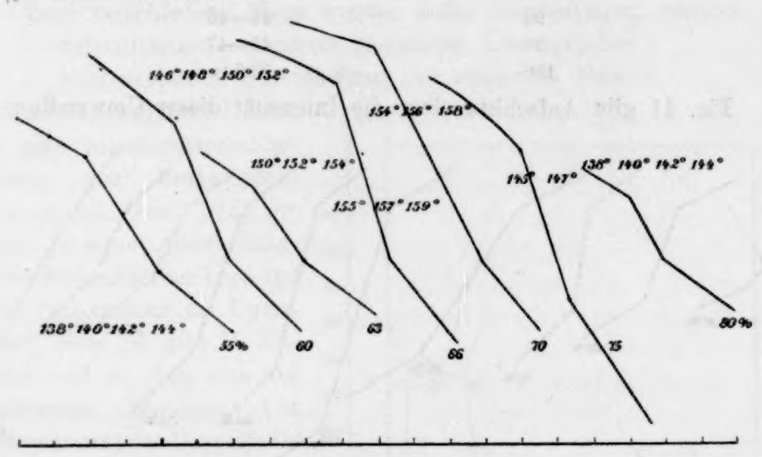


Fig. 10.

Werden diese Grenzen für die Horizontallinien ONN' und $L'JJ'$ angenommen, so erklärt sich auch, warum die stattfindenden Umwandlungen von N zu N' und von J zu J' so rasch an Intensität abnehmen, weil diese Distanzen ziemlich klein sind. Dass überhaupt bei 50% keinerlei Umwandlung konstatiert werden konnte, wäre dann vielleicht dadurch zu erklären, dass hier die vertikale Distanz der Kurven $J'M$ und JM am grössten, daher die Umwandlung von D in β über eine so grosse Temperaturstrecke verteilt ist, dass dieselbe sich der Beobachtung entzieht.

Zum Unterschied von der Fig. 7 beschränkt sich das Gebiet der Komplexe $\alpha' + D$ und $D' + \beta$, welche dort aneinander grenzten bei 66%, jetzt unterhalb $L'J'$ und $N'O$. Sie sind vom Gebiete der homogenen D-Mischkristalle abgetrennt durch die Linien $J'R$ und $N'S$, die sich im allgemeinen, weil sie Grenzen von Mischkristallen sind, mit der Temperatur zu andern Konzentrationen verschieben können.

Zuletzt wenden wir uns zu den Umwandlungen in der Nähe von 50°, welche Veranlassung zu allen frühern Untersuchungen waren.

Es seien hier zuerst die Beobachtungen noch einmal vorgeführt.

5 und 10%	Nichts gefunden
15	44 —46°
25	43·5—46

35%	44—66°
45	43—46
55	42—46
66	46—50
75	44—48
90	44—46
95	45—47
100	Nichts

Fig. 11 gibt Aufschluss über die Intensität dieser Umwandlung.

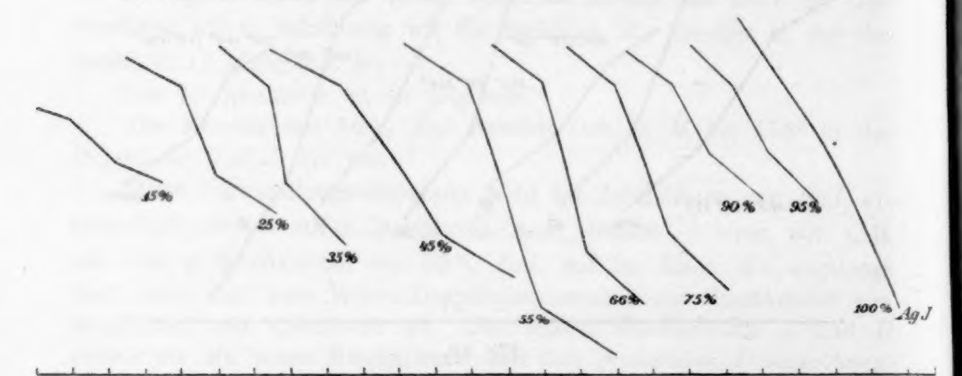


Fig. 11.

Es erhellt, dass die Umwandlung ziemlich genau in allen Mischungen bei 45° auftritt — nur bei 66% bei etwas höherer Temperatur —, und dass ihre Intensität von einem unterhalb 15% liegenden Gehalt an stetig zunimmt, bei 50—66% ein Maximum erreicht und dann bis zu einem etwas oberhalb 95% liegenden Gehalt bis Null abnimmt.

Es ist am einfachsten, das Maximum auch jetzt wieder bei 66% anzunehmen, d. h. die Umwandlung als eine des Doppelsalzes $HgJ_2 \cdot 2\,AgJ$ zu betrachten, wobei dann diese Umwandlungstemperatur Q wieder in den Mischungen nach beiden Seiten erniedrigt wird bis R und S, um von dort bis V oder W konstant zu bleiben. $VRQSW$ wäre dann nahezu eine gerade Linie.

Ob dabei die neue Modifikation des Doppelsalzes[1]) wieder Mischkristalle mit seinen Komponenten geben kann, ist vorläufig unentschieden. Die Fig. 12 ist in dieser Voraussetzung gezeichnet, obwohl dann die Lage der Punkte T und U ganz und gar problematisch ist.

Träte die neue Modifikation nur rein auf, so wäre der mittlere Teil nur zu ändern nach dem Vorbild der Fig. 7.

[1]) Natürlich kann dieses auch als komplexes Salz aufgefasst werden: $Ag_2(HgJ_4)$ was jedoch hier nichts zur Sache tut.

Wegen der übrig gebliebenen Unsicherheit, ob sowohl oberhalb als unterhalb 50° das Doppelsalz als chemisches Individuum oder in der Gestalt von Mischkristallen auftritt, ist noch versucht, diese Frage auf andern Wegen zur Entscheidung zu bringen.

Zwei verschiedene Wege wurden dafür eingeschlagen, nämlich:

1. Kristallisation aus einem geeigneten Lösungsmittel.
2. Mikroskopische Untersuchung der erstarrten Massen.

Als Lösungsmittel habe ich eine salpetersäurehaltige Lösung von Merkurinitrat (vom spezif. Gew. 1·18) gewählt. In seiner Abhandlung: „Über Farbenthermoskope und ihre Verwendung im Unterricht“, Seite 26, gibt H. Rebenstorff an, dass sich aus verdünnten Lösungen von Merkurinitrat das Doppeljodid $2\,AgJ.HgJ_2$ abscheidet. Mir indessen ist es nicht gelungen, aus diesem Lösungsmittel reine Kristalle mit 66% AgJ nach dem Auflösen einer geschmolzenen Masse derselben Zusammenstellung zu bekommen. Es kristallisierte eine Kristallmasse aus, bestehend aus gelben Nadeln und andern weissen Kristallen. Offenbar waren also entweder Kristalle von Merkurinitrat mit auskristallisiert oder Gemische dieses Stoffes mit einer der andern Substanzen. Jedenfalls scheint mir auch wegen der Anwesenheit der Salpetersäure das Lösungsmittel nicht geeignet, die Frage zu lösen, ob das Doppelsalz $HgJ_2.2\,AgJ$ mit AgJ Mischkristalle bildet

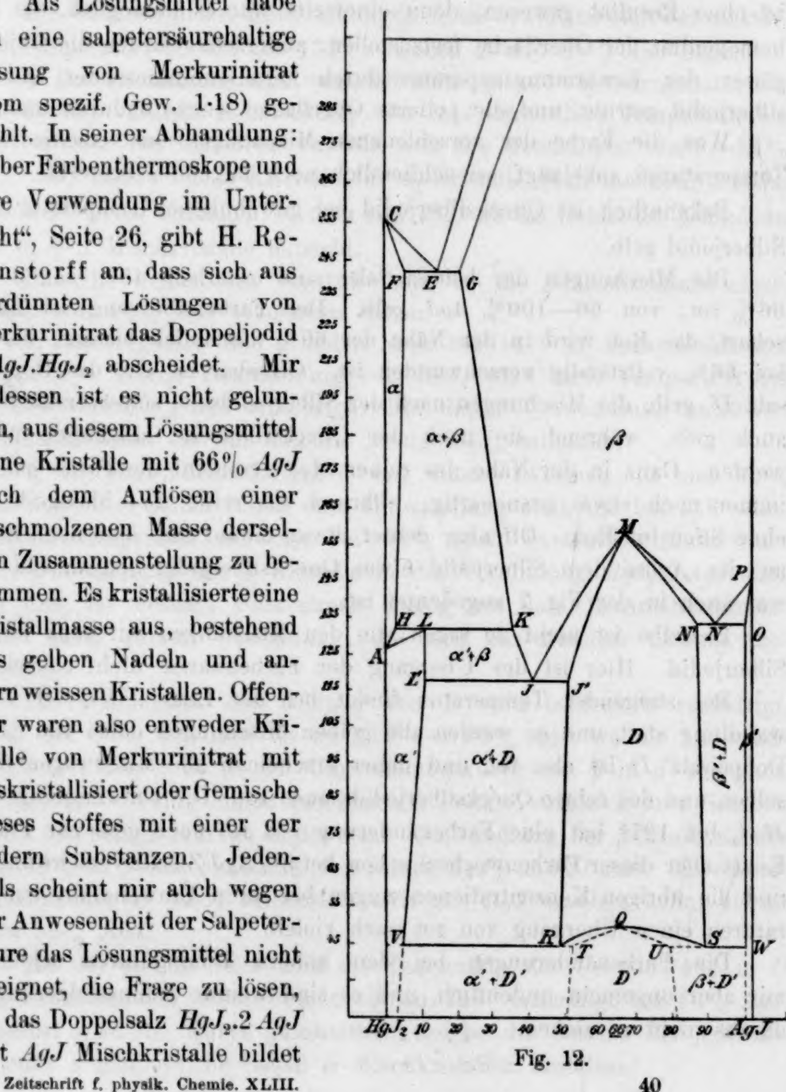


Fig. 12.

oder nicht. Ein besseres Lösungsmittel habe ich leider nicht finden können.

Zweitens habe ich Versuche mit dem Mikroskop angestellt. Zu diesem Zwecke wurden die erstarrten Gemische von 56, 66 und 76% AgJ sorgfältig geschliffen und poliert in der Hoffnung, dass unter dem Mikroskop mit auffallendem Lichte, event. nach geeigneter Ätzung Einheitlichkeit oder Mischung zu entscheiden war. Auch diese Prüfung ist ohne Resultat gewesen, denn einerseits war es unmöglich, die Inhomogenität der Oberfläche festzustellen, anderseits wurden die Objektgläser des Erwärmungsapparates durch heraussublimierendes Quecksilberjodid getrübt, und die polierte Oberfläche wurde dadurch matt.

Was die Farbe der verschiedenen Mischungen bei verschiedenen Temperaturen anbelangt, sei schliesslich noch folgendes bemerkt.

Bekanntlich ist Quecksilberjodid bei gewöhnlicher Temperatur rot, Silberjodid gelb.

Die Mischungen der beiden Salze sind unterhalb 45°: von 0 bis 66% rot; von 66—100% AgJ gelb. Der Farbenübergang ist nicht scharf, das Rot wird in der Nähe der 66% allmählich blasser, bis es bei 66% vollständig verschwunden ist. Offenbar ist also das Doppelsalz D' gelb, die Mischungen nach der Silberjodidseite selbstverständlich auch gelb, während sie nach der Quecksilberseite allmählich roter werden. Ganz in der Nähe des reinen AgJ erscheint die Farbe jedoch immer noch etwas orangeartig, während das reine AgJ blassgelb ist, ohne Stich ins Rote. Offenbar deutet dieses darauf hin, dass noch nahe an der Achse dem Silberjodid etwas Quecksilberjodid beigemischt ist, was auch in der Fig. 7 angedeutet ist.

Dasselbe ist nicht zu sagen von den Mischungen mit ganz wenig Silberjodid. Hier ist der Übergang der Farbenuance nicht zu sehen.

Bei steigender Temperatur findet bei der Linie $VRQSW$ Umwandlung statt, und es werden alle gelben Mischungen dabei rot. Das Doppelsalz D ist also rot, und daher erscheinen alle Mischungen desselben und des reinen Quecksilberjodids auch rot. Die Umwandlung des HgJ_2 bei 127° hat eine Farbenänderung von rot nach gelb zur Folge. Es ist aber dieser Farbenwechsel schon bei 5% AgJ Zusatz verschwunden und die übrigen Konzentrationen zeigen bei ihren Umwandlungstemperaturen einen Übergang von rot nach violett.

Die Farbenänderungen bei den höhern Temperaturen schienen mir aber ungemein undeutlich, und es sind weitere Schlussfolgerungen daraus nicht zu ziehen.

Übersicht der Resultate.

1. Die verschiedenen aus HgJ_2 und AgJ gebildeten Schmelzen erstarren alle zu Mischkristallen. Von 0—5% AgJ erhält man eine kontinuierliche Reihe des Typus α des rhombischen HgJ_2, von 20 bis 100% AgJ eine kontinuierliche Reihe des Typus β des regulären AgJ Die zwischenliegenden Mischungen erstarren unterhalb 242° zu einem Konglomerat der α_5 und β_{20} Mischkristalle.

Die Grenzen dieses Entmischungsgebietes erweitern sich bei sinkender Temperatur, bis sie bei 132° zwischen 2 und 35% AgJ liegen.

2. Das rhombische HgJ_2 wandelt sich bei 127° in tetragonales um (α'—Typus). Durch Beimischung von AgJ wird diese Temperatur bis 132° erhöht. Bei derselben wandeln sich alle Mischungen von 2—35% AgJ um, indem die α-Kristalle für α_1-Kristalle Platz machen, welche jedoch 10% AgJ enthalten, so dass von 132° ab ein Gebiet für Komplexe aus $\alpha_1 + \beta$ Mischkristalle entsteht.

Dasselbe dehnt sich bis 118° aus, wo die β-Mischkristalle einen Gehalt von 40% AgJ bekommen haben.

3. Das reguläre AgJ wandelt sich bei 147° in hexagonales um (Typus β'). Durch Beimischung von HgJ_2 wird diese Temperatur bis zu 135° bei 90% AgJ erniedrigt. Bei dieser Umwandlung entstehen β'-Mischkristalle, die nur äusserst wenig HgJ_2 enthalten.

4. In den β-Mischkristallen mit einem zwischen 40 und 90% AgJ liegenden Gehalt findet eine Umwandlung statt, die bei 158° eine Maximumtemperatur aufweist bei 66% AgJ. Vermutlich findet dort eine Umwandlung der β-Kristalle in die Verbindung $HgJ_2 . 2\,AgJ$ statt (D) und ist deshalb vollkommen analog mit dem Maximumschmelzpunkt einer reinen Verbindung, die sich aus flüssiger Lösung ausscheidet.

Die Temperatur der Bildung von D wird beiderseits erniedrigt. Nach der Seite des AgJ bis zu 135° bei 90% AgJ, wo die Umwandlungskurve von β in D, der Umwandlungskurve von β in β' begegnet. In diesem — völlig einem eutektischen Punkte vergleichbaren Schnittpunkt der beiden Kurven findet totale Umwandlung der β-Mischkristalle von 90% in β'-Mischkristalle (fast reines AgJ) und D statt. Es scheint jedoch, dass D auch seinerseits sich mit AgJ mischen kann, bis zu etwa 85% AgJ.

An der andern Seite wird die Temperatur der Umwandlung in D bei zunehmendem HgJ_2-Gehalt bis zu 118° erniedrigt bei 40% AgJ. Daselbst wird die Kurve geschnitten, welche die Grenze der β-Mischkristalle angab, welche neben α'-Mischkristallen bestehen.

In diesen Punkt tritt eine Zerlegung der β-Mischkristalle von 40% in α'-Kristalle von $\pm 10\%$ *AgJ* und in *D* ein, welches aber seinerseits auch sich mit HgJ_2 mischt bis zu $\pm 50\%$ *AgJ*.

5. Bei weiterer Temperaturerniedrigung bleiben die drei Serien der α'-, β'- und *D*-Mischkristalle bestehen, bis zu 50—45°, wo das Doppelsalz eine Umwandlung erleidet, wobei es von rot in gelb übergeht. Ob dabei seine teilweise Mischbarkeit mit HgJ_2 und *AgJ* beibehalten bleibt, ist eine offene Frage.

Es sei mir schliesslich erlaubt, Herrn Prof. Bakhuis Roozeboom für sein lebhaftes Interesse und tatsächliche Mitarbeitung, speziell beim theoretischen Teil dieses Studiums, meinen aufrichtigsten Dank zu sagen.

Amsterdam, 5. Februar 1903.

Über Lücken in der Mischungsreihe bei isomorphen Substanzen.

Von

W. Stortenbeker.

In der bekannten Abhandlung van't Hoffs: Über feste Lösungen u. s. w.[1]) werden die isomorphen Mischungen als eine der Körperklassen genannt, bei denen die Vergleichbarkeit mit flüssigen Lösungen am schärfsten zum Ausdruck kommt. Später ist aber die genannte Vergleichbarkeit von verschiedenen Seiten in Frage gestellt worden, weil die zu ihrer Bestätigung unternommenen quantitativen Versuchsreihen fast alle fehlschlugen[2]).

Als Stütze seiner Ansicht erwähnt van't Hoff in erster Linie, dass die isomorphen Mischungen bald Mischbarkeit in allen Verhältnissen zeigen, wie bei den Alaunen; bald sich mehr dem Verhalten von Wasser und Äther anschliessen, wie bei Berylliumsulfat und -seleniat, wo nur Mischungsverhältnisse zwischen bestimmten Grenzen möglich sind. Es will mir scheinen, dass auch diese von van't Hoff in den Vordergrund gestellte Analogie nicht zutreffend ist.

Berylliumsulfat und -seleniat sind nicht isomorph im gewöhnlichen Sinne, denn die erstere Verbindung kristallisiert (mit $4H_2O$) im tetragonalen, die zweite im rhombischen System. van't Hoff erinnert aber, dass das Gebiet der Mischkristalle sich jenseits desjenigen der engern Isomorphie ausdehnt, und dass selbst Substanzen sich im kristallisierten Zustande zu mischen scheinen, welche durch ihre chemische Zusammensetzung gar keine Isomorphie vermuten lassen. Als typisches Beispiel seien die gefärbten Quarze wie Amethyst genannt. Ohne nun auf die vielumstrittene Frage, inwieweit solche Körper als Mischkristalle aufzufassen sind, näher einzugehen, kann man doch als genügend festgestellt ansehen, dass z. B. in den rhombischen Mischkristallen von $BeSO_4$ und $BeSeO_4$, sowohl rhombisches $BeSO_4$, als $BeSeO_4$ eintritt,

---

[1]) Diese Zeitschr. **5**, 322 (1890).

[2]) Vgl. z. B. Bodländer, Über feste Lösungen: Neues Jahrbuch für Mineralogie, Beilage-Bd. **12**, 1899.

und dass dasselbe für alle sogen. isodimorphen Substanzen gilt. Beide Mischungsreihen können dann geschlossen sein, und die (scheinbare) Lücke besteht nur in derjenigen der stabilen Kristalle, wie ich früher an verschiedenen Beispielen gezeigt habe[1]). Damals habe ich immer an der Möglichkeit festgehalten, dass beschränkte Mischung bei isomorphen Substanzen vorkommen kann, obgleich ich schon in einer frühern Abhandlung[2]) die (auch von Arzruni vertretene) Meinung äusserte, dass solche Fälle selten sind[3]).

Bei einem Versuch, die in der Litteratur verzeichneten Fälle zu sammeln, hatte es sich nämlich bald gezeigt, dass im Gegensatz zu den vielen untersuchten Beispielen von ausgesprochenem Isodimorphismus, die hier genannten nur sehr spärlich vertreten waren, und dass überdies die meisten von ihnen auch in ungezwungener Weise eine andere Deutung zuliessen; es sei denn weil:

1. die Versuchsresultate wahrscheinlich falsch interpretiert sind, wie bei $2KCl.CuCl_2.H_2O$ und $2(NH_4)Cl.CuCl_2.2H_2O$ (Fock[4])). Nur ein Punkt (Nr. 19) liegt hier ausserhalb der Kurve, welche ununterbrochen die andern Punkte zu verbinden scheint.

2. die in dem mittlern Teil der Mischungsreihe gelegenen, sehr kleinen und zusammengewachsenen Kristalle übersehen worden sind, wie bei $(Cu, Mn)SO_4.5H_2O$[2]) und wahrscheinlich $(K, NH_4)H_2PO_4$[2]).

3. mutmasslich Isodimorphismus vorliegt. Ausser $BeSO_4.4H_2O$ und $BeSeO_4.4H_2O$, welche zwar von Topsöe[5]) für isomorph gehalten worden, aber später[6]) immer als isodimorph betrachtet sind, seien hier genannt: $K(NH_4)Cl$ (Fock[7])) und $(K, NH_4)Br$ (Fock[7])).

Schliesslich bleiben dann nur noch drei Fälle übrig, in welchen man geneigt sein würde, die betreffenden Substanzen für wirklich isomorph zu halten. Es sind $(K, Tl)ClO_3$ (Bakhuis Roozeboom[8])) $(K, Tl)NO_3$ (Fock[9])) (van Eyk[10])) und $(K, Rb)MnO_4$ (Muthmann und

[1]) Diese Zeitschr. **16**, 250 (1895); **17**, 643 (1895); **22**, 60 (1897), **34**, 108 (1900).

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 115 (1900).

[3]) Herr Hollmann (Diese Zeitschr. **40**, 576. 1902) hat leider die betreffende Äusserung missverstanden. Ich kann also seine präzisere Formulierung nicht annehmen, hoffe aber diesmal die Sache genügend verdeutlicht zu haben.

[4]) Diese Zeitschr. **12**, 657 (1893).

[5]) Wiener Akad. Berichte **66** (II), 6 (1872).

[6]) Vergl. Retgers, Diese Zeitschr. **14**, 40 (1894); Arzruni, S. **202**.

[7]) Zeitschr. f. Kristallographie **28**, 351 (1897); vergl. Anmerk. [2]).

[8]) Diese Zeitschr. **8**, 531 (1891).

[9]) Loc. cit.

[10]) Diese Zeitschr. **30**, 456 (1899).

Kuntze[1]). Die beiden erstgenannten Salzpaare habe ich etwas näher untersucht — die Permanganate mit ihren dunkelgefärbten Lösungen vorläufig beiseite lassend.

Zuerst bemerke ich jedoch, dass an und für sich beschränkte Mischbarkeit isomorpher Substanzen etwas ganz eigentümliches haben würde. Gesetzt, zwei Substanzen *A* und *B* seien isomorph; eines der Merkmale des Isomorphismus ist bekanntlich, dass die Substanz *A*, in eine übersättigte Lösung von *B* gebracht, die Übersättigung aufhebt und eine Kristallisation von *B* hervorruft; dasselbe muss natürlich auch gelten für die aus den beiden Substanzen zu erhaltenden Mischungen. Wie könnten dann Kristalle von viel *A* mit wenig *B* und von viel *B* mit wenig *A* nebeneinander entstehen, ohne sich innig zu mischen?

Experimentell fand ich bei den genannten Kaliumthalliumsalzen folgendes: Aus der Lösung, welche die die Lücke begrenzenden Mischkristalle zu liefern im stande ist, setzen diese sich gleichzeitig ab, aber in gesonderten Kolonien, wie es zwei unabhängige Kristallarten tun würden. Ja, es schien bei längerm Stehen von selbst eine Trennung der beiden Kristallarten stattzufinden. Weil ferner der Habitus der *K*-Salze jenem der *Tl*-Salze ganz unähnlich ist, so dass man sie oberflächlich gar nicht für isomorph halten würde, ist es sehr leicht, sie voneinander zu trennen und einzeln zu analysieren.

Zu Übersättigungserscheinungen sind die genannten Körper, weil sie relativ schwer löslich sind, nicht besonders geeignet. Wenn man jedoch die der „Lücke“ entsprechende, nur ein wenig übersättigte Lösung des Salzpaares KNO_3-$TlNO_3$ in zwei Teile teilt, und in den einen Teil einen Kristall von KNO_3, in den andern einen von $TlNO_3$ bringt, so bleibt in der letztgenannten Lösung die Kristallisation der dem Salpeter entsprechenden Kristallart fast regelmässig aus und wird nur durch erneuertes Impfen mit KNO_3 hervorgerufen. Die Kristalle der *Tl*-Form bleiben nicht aus; die Erfahrung lehrt aber auch, das übersättigte Lösungen von Thalliumnitrat fast nicht zu erhalten sind. Es scheint also, dass Kalium- und Thalliumnitrat nicht als isomorph zu betrachten sind, was durch den folgenden Versuch bestätigt wird: Salpeter löst sich bei der Versuchstemperatur von 12° zu etwa 23 Teilen in 100 Teilen Wasser, eine Lösung von 28 Teilen kann aber längere Zeit übersättigt bleiben. Diese Übersättigung wird gewöhnlich durch einen $TlNO_3$-Kristall nicht aufgehoben.

---

[1]) Zeitschr. f. Kristallographie **23**, **376** (**1894**).

Weshalb wird nun angenommen, dass hier Isomorphismus besteht?

Beim Salzpaare $KClO_3$-$TlClO_3$ beruht dies auf einer Angabe von Retgers[1]), der sich aber selbst nur unter aller Reserve über diesen Punkt erklärt[2]). Auf den ersten Anblick besteht zwischen den dünnen Blättchen von Kaliumchlorat und den körnigen Kristallen von Thalliumchlorat gar keine Ähnlichkeit. Unter dem Mikroskop tritt dieselbe zwar etwas mehr zum Vorschein, namentlich in Bezug auf die eigentümliche Spiessform der Kristallaggregate, aber die Kleinheit der Individuen beim Thalliumchlorat vereitelt fast ganz die weitere Vergleichung.

Vom Salzpaare KNO_3-$TlNO_3$ nahm man bis jetzt ziemlich allgemein die Isomorphie an, obwohl dann und wann Zweifel zum Ausdruck kamen. Beide kristallisieren[3]) rhombisch.

KNO_3.		$TlNO_2$.	
$a:b:c = 0·591:1:0·701$		$a:b:c = 0·511:1:0·651$	
$110:1\bar{1}0$	118° 50′	$110:1\bar{1}0$	125° 52′
$111:\bar{1}11$	91° 40′	$111:\bar{1}11$	86° 18′
$111:1\bar{1}1$	131° 24′	$111:1\bar{1}1$	136° 14′
$111:11\bar{1}$	108° 4′	$111:11\bar{1}$	110° 2′
$110:010$	120° 35′	$110:010$	117° 4′
Optische Achsenebene 100.		Optische Achsenebene 010.	
c Erste Mittellinie.		c Erste Mittellinie.	
Doppelbrechung —; $2E = 7° 55′$ (rot).		Doppelbrechung —; $2E = 111° 16′$ (rot).	
Kleinster Brechungsindex 1·335.		Kleinster Brechungsindex 1·815.	

Bekanntlich besteht zwischen den kristallographischen Konstanten isomorpher Substanzen keine absolute Übereinstimmung, obwohl die Grösse der zulässigen Abweichungen bis jetzt nicht festzustellen ist. Doch scheinen dieselben in unserm Beispiel das gewöhnliche Mass zu übersteigen: der Fall ist eben ein zweifelhafter Fall, dessen Lösung auf diesem Wege nicht zu erbringen ist. Bedenkt man aber, dass:

1. der Habitus von $TlNO_3$ und KNO_3 ganz verschieden ist,
2. die Nitrate der einwertigen Metalle (z. B. Ammoniumnitrat) sehr ausgesprochen polymorph sind[4]),

und hält man schliesslich die oben mitgeteilten Übersättigungserscheinungen vor Augen, so ist die Annahme nicht gewagt, dass KNO_3 und $TlNO_3$ in Wirklichkeit isodimorph sind, und dass dasselbe für $KClO_3$ und $TlClO_3$ gilt.

[1]) Bakhuis Roozeboom, loc. cit.; Retgers Brief, von welchem dort die Rede ist, war leider nicht mehr vorhanden.

[2]) Diese Zeitschr. 5, 449 (1890).

[3]) Miller, Proc. Roy. Soc. 1867, 555 ff.

[4]) Vergl. Lehmann, Zeitschr. f. Kristall. 1, 106 (1877); 10, 232 (1885).

Bestätigt sich dieses auch für die andern, noch näher zu untersuchenden Salzpaare, so wäre hiermit der Begriff „Lücken in der Mischungsreihe" bei isomorphen und isodimorphen Substanzen einfach zu streichen. Ob dieser Begriff aufrecht zu halten ist bei denjenigen festen Mischungen, welche nicht als aus isomorphen Substanzen gebildet aufgefasst werden, mag dahingestellt bleiben.

An ein paar andern Fragen, welche sich wie von selbst aufdrängen, dürfen wir aber nicht stillschweigend vorbeigehen: Zuerst, ob der Begriff „Isomorphismus" nicht jede Bedeutung verliere, wenn man sich veranlasst sieht zu Diskussionen über die Isomorphie von zwei so nahe verwandten Substanzen, wie KNO_3 und $TlNO_3$; und ob es angemessen sei, über die Anwesenheit oder Abwesenheit einer Erscheinung zu streiten, deren Bedingungen man noch so wenig kennt. Nach meiner Meinung ist aber gerade das Gegenteil der Fall. Denn die Bildung einer nicht unterbrochenen Mischungsreihe würde eine der am einfachsten zu untersuchenden Bedingungen des Isomorphismus sein, welche Bedingung sich auch vorzüglich der Definition von Retgers anschliesst. Alle Verschiedenheiten, welche bei der Mischung isomorpher Substanzen auftreten, würden dann nur graduell sein. Grosse Übereinstimmung in Kristallform, Habitus und Löslichkeit ruft regelmässige Mischung und gut entwickelte Mischkristalle hervor. Abweichungen in einer oder mehrern dieser Eigenschaften geben Anlass zu Mischkristallen, welche kleiner und weniger gut entwickelt sind als die einfachen Salze, und deren prozentische Zusammensetzung von derjenigen der Lösung oft stark abweicht.

Die zweite Frage ist: Sind die Mischkristalle von isomorphen (und isodimorphen) Substanzen als feste Lösungen aufzufassen oder nicht? Natürlich bringt das hier Behandelte keine Entscheidung; aber ebensowenig ist, wenn auch später diese Frage in bejahendem Sinne beantwortet werden sollte, beschränkte Mischbarkeit, auch bei isomorphen Substanzen, damit notwendig verbunden. Man könnte jedoch behaupten, dass die Zugehörigkeit der Mischkristalle zu den festen Lösungen nicht an Wahrscheinlichkeit gewinnt, wenn die Erscheinung wegfiele, welche durch van't Hoff als eine der Hauptstützen für diese Zugehörigkeit angesehen wird.

Haag, im Februar 1903.

Referate.

63. Quantitative Bestimmung des Jods neben Chlor und Brom durch Elektrolyse von Erich Müller (Ber. 35, 950—54. 1902). Die Mitteilung erstreckt sich auf die nähern Bedingungen, unter denen Jodion elektrolytisch zu Jodat oxydiert und dieses dann titrimetrisch bestimmt werden kann, ohne dass sich gleichzeitig in störendem Betrage Oxydationsprodukte von *Cl'* oder *Br'* bilden. Die Einzelheiten sind im Original nachzusehen. Die Trennung von *Br'* und *Cl'* gelingt nicht auf diesem Wege. *W. Böttger.*

---

64. Zur Kenntnis des Periodensystems der Elemente von Heinrich Biltz (Ber. 35, 562—68. 1902). Die Änderung der üblichen Anordnung, durch die der Verf. viele besonders im Unterricht entgegentretende Schwierigkeiten beseitigen will, gipfeln darin, dass gewisse Plätze im periodischen System nicht mit einem Elemente, sondern mit mehrern zu besetzen sind. Und zwar sind dies folgende Gruppen:

			unter der Benennung	an den Platz
Mn, Fe	*Co*	*Ni*	ΣFe	des *Mn*
Ru	*Rh*	*Pd*	ΣPd	unter ΣFe
Os	*Ir*	*Pt*	ΣPt	unter *Pd*
La, Ce, Pr, Nd			ΣCe	des Lanthans.

Die Begründung dieses Verfahrens ist nötigenfalls im Original nachzusehen. Schliesslich sei noch die Bemerkung des Verf. besonders hervorgehoben, dass das *Co* trotz des kleinern Verbindungsgewichts aus Analogiegründen vor das *Ni* zu stellen sei; damit bildet dieses Paar die dritte Ausnahme von der Regelmässigkeit. *W. Böttger.*

---

65. Über das Verhalten der Aldehyde und Ketone gegen Teslaströme von Hugo Kauffmann (Ber. 35, 473—83. 1902). Bei der Ausdehnung der frühern Versuche (38, 508), speziell auf Stoffe der aliphatischen Reihe, haben sich die folgenden Erfahrungssätze ergeben. 1. Teslaströme können absorbiert und von den Dämpfen solcher Stoffe in Licht verwandelt werden, welche Karbonylgruppen enthalten. 2. Nur in Aldehyden und Ketonen wird durch die Karbonylgruppe eine blaue Leuchterscheinung hervorgerufen. Kohlenoxyd strahlt nicht blaues, sondern grünes Licht aus. 3. Die Karbonylgruppe allein ist der Träger der Lumineszenz. 4. Derivate der Aldehyde und Ketone, welche die Karbonylgruppe nicht mehr enthalten, haben die Leuchtfähigkeit verloren. 5. Das Leuchtvermögen der Aldehyde und Ketone nimmt mit zunehmender Zahl der Kohlenstoffatome ab. 6. Der Eintritt der Karboxäthylgruppe wirkt erniedrigend auf das Leuchtvermögen. 7. Die Phenylgruppe bewirkt ebenfalls ein Zurücktreten des Leuchtens, und zwar in bedeutend höherm Grade als die Methyl, oder Karboxäthylgruppe. 8. Von den drei Diketonen: Diacetyl, Acetylaceton und Acetonyl-

aceton leuchten nur das erste und das dritte, das zweite hingegen nicht. 9. Enoläther und Enole leuchten nicht. 10. Ringketone ohne doppelte Bindungen zwischen *C*-Atomen vermögen zu leuchten; solche mit doppelten Bindungen leuchten nicht.

Im Anschluss hieran weist der Verf. auf Erfahrungen hin, die die Hypothese stützen, dass auch in der aliphatischen Chemie wie in der aromatischen Reihe bei Benzolderivaten ein Zusammenhang zwischen dem Leuchtvermögen und der Reaktionsfähigkeit besteht. *W. Böttger.*

---

66. Über die Allotropie des Phosphors von R. Wegscheider und J. Kaufler (Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien, **110**. 605—609. 1901). Ausser der bekanntlich sehr verschiedenen Reaktionsgeschwindigkeit der beiden Formen des Phosphors und der langsamen Einstellung des Gleichgewichtsdruckes beim roten Phosphor erachten die Verff. im besondern auch das verschiedene Verhalten des gelben und roten Phosphors hinsichtlich der Aufhebung eines Übersättigungszustandes als einen massgebenden Grund, die beiden Formen für verschiedene, d. h. isomere eventuell polymere Stoffe anzusprechen.

Es zeigte sich nämlich, dass der weit schwerer lösliche rote Phosphor auf eine Lösung von gelbem Phosphor in CS_2 (wenigstens im Dunkeln) nicht auslösend wirkte. Dass dies nicht eine Folge der Zähigkeit der Lösung war, bewies der Umstand, dass sich beim Abkühlen gelber Phosphor ausschied. Auch eine Schmelze von gelbem Phosphor, die auf höhere Temperaturen erhitzt wurde, ist gegen roten Phosphor bei Temperaturen bis 200° ziemlich unempfindlich. Die Ausscheidung erfolgt erst, wenn die Bedingungen für die Bildung des roten Phosphors in der Schmelze bestehen, also z. B. bei tieferer Temperatur durch Verlängerung der Erhitzungsdauer. *W. Böttger.*

---

67. Über die Grenzen zwischen Polymorphie und Isomerie von Rud. Wegscheider (Sitzungsber. der Kais. Ak. der Wissensch. Wien **110**, 908—920. 1902). Der Ref. bescheidet sich damit, von dem sehr lesenswerten Aufsatze, in welchem der Verf. die gebräuchlichen Unterscheidungsmerkmale kritisch bespricht, nur die wichtigsten Ergebnisse mitzuteilen, die den Standpunkt des Verf. klar erkennen lassen. Durch die Bereicherung der Erfahrung haben sich die früher benutzten Unterscheidungsmerkmale, z. B. dass die Verschiedenheit der polymorphen Stoffe auf den festen Zustand beschränkt ist, und dass polymorphe Stoffe bei chemischen Umsetzungen zum Unterschiede von isomeren Stoffen gleiche Produkte liefern, als unzulänglich erwiesen, um in jedem gegebenen Falle die Stoffe nach diesen Gesichtspunkten klassifizieren zu können. Dadurch ist jedoch nicht die Unzweckmässigkeit dieser Unterscheidung dargetan, sondern es erwächst nur die Notwendigkeit, weitere Kriterien zu schaffen. Der Verf. zeigt zunächst, dass auch der von Schaum gemachte Vorschlag, die Umwandlungsfähigkeit kristallisierter Stoffe, als eine spezifische Eigenschaft polymorpher Stoffe anzusehen, Irrtümer in beiden Richtungen nicht ausschliesst. — Die Erörterung der Lage der Schmelzpunkte bei festen Stoffen, die identische Dämpfe aber verschiedene Schmelzen (wenn auch von gleicher Zusammensetzung) geben, führt zu dem Satze, dass der höhere Schmelzpunkt einer bei dieser Temperatur labilen Form sicher beweist, dass die beiden Formen isomer und nicht polymer sind; schmilzt die bei dieser Temperatur labile Form tiefer, als die stabile, so kann Isomerie oder Polymorphie vorliegen. (Auf

Wunsch des Verf. sei erwähnt, dass in der dazu gehörigen Figur 2 ein Zeichenfehler vorliegt, der indessen vom Verf. bereits richtig gestellt worden ist.)

Ganz entsprechend deutet die kleinere Dampfspannung, resp. die kleinere Löslichkeit (bei gleichen äussern Bedingungen) der unbeständigen Komponente eines hylotropen Stoffpaares sicher auf Isomerie. Das oben bereits erwähnte auf dem Vergleich der Produkte bei chemischen Umwandlungen beruhende Kennzeichen erweist sich als ein ausgibigeres Hilfsmittel, wenn der zeitliche Verlauf in Rücksicht gezogen wird, so kann beispielsweise der Umstand, dass zwei hylotrope Stoffe zwar dieselben Abkömmlinge geben, aber sehr verschiedene Reaktionsfähigkeit besitzen, d. h. mit sehr verschiedener Geschwindigkeit reagieren, mit gewisser Wahrscheinlichkeit als Kriterium für Isomerie angesehen werden. Gleiches gilt auch für das verschiedene Verhalten zweier Formen eines Stoffes hinsichtlich der Aufhebung eines Übersättigungszustandes (Lösungen, Schmelzen, Dämpfe). Nicht sehr verschiedenes Verhalten zeigt dagegen mit Wahrscheinlichkeit einen Fall von Polymorphie an.

Über die Beziehungen der Polymerie zur Isomerie und Polymorphie betont der Verf., dass dieser Begriff in verschiedenem Sinne sowohl auf verschiedene Stoffe, also zur Kennzeichnung eines besondern Falles der Isomerie angewendet wird, anderseits auch auf Stoffe (Wasser in den verschiedenen Formarten u. s. w.), die polymorph sind. *W. Böttger.*

---

68. **Die Überführung der additionellen Verbindungen von Cinchonin und Halogenwasserstoff in halogenfreie Basen (ein Beitrag zur Kenntnis katalytischer Prozesse)** von Zd. H. Skraup (Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien **110**, 153—188. 1901. Monatshefte f. Chem. **22**, 253—287). Die im Titel angegebene Umwandlung wurde auf zweierlei Weise, einerseits mit konzentrierter Kalilauge, anderseits mit Silbernitrat vorgenommen. Die dabei auftretenden Hauptprodukte lassen sich in zwei Gruppen scheiden, in solche, die in einem Alkoholäthergemisch löslich (hauptsächlich Allocinchonin) und andere, die darin praktisch unlöslich sind (Hauptbestandteil: α-Isocinchonin). Mit Hilfe eines auf diese Verschiedenheit gegründeten Trennungsverfahrens liess sich zeigen, dass die Ergebnisse für die drei Hydrohalogen- (*Cl*, *Br*, *J*) cinchonine übereinstimmend in dem Sinne verschieden sind, dass mit Kalilauge ein grösserer Prozentsatz α-Isocinchonin, mit Silbernitrat ein grösserer Prozentsatz schwer löslicher Basen entsteht. Ausserdem äussert sich noch besonders der individuelle Charakter des Halogens.

Diesen Beobachtungen gegenüber nimmt der Verf. denselben Standpunkt ein wie gegenüber den bei der Umlagerung des Cinchonins in α-Isocinchonin gekennzeichneten (**32**, 183), nämlich den, dass die Energieänderung des einen Prozesses (die Abspaltung von Halogen) auf den zweiten Prozess (die Umlagerung) von Einfluss ist. Da die Zulässigkeit einer derartigen Annahme von Wegscheider (**34**, 299) ausführlich erörtert worden ist, dürfte die vom Verf. gegebene sehr allgemeine Beschreibung der Verhältnisse anzuerkennen sein. Der experimentellen Forschung erwächst aber die Aufgabe, unter Aufbietung aller, möglichst auch physikalisch-chemischer Hilfsmittel zunächst weitere Grundlagen für ein tieferes Eindringen in das Verständnis dieser komplizierten Verhältnisse zu beschaffen.

Der vom Verf. herangezogene Vergleich, der gleichzeitigen Energieabnahme bei beiden Vorgängen mit der Auslösung des Fallens einer Schuttriese auf ge-

neigtem Felsabhange durch die kinetische Energie auffallender Steine steht nicht in prinzipiellem Widerspruch zu den Ansichten, die Wegscheider in dieser Beziehung (**39**, 303) geäussert hat. Das Abnehmen der freien Energie beim Fallen der Schuttriese entspricht derjenigen bei der Umlagerung des Cinchonins; diese Abnahme wird aber einerseits erst ermöglicht durch Zufuhr der kinetischen Energie der auffallenden Steine zur Überwindung der Reibung (physikalische Hemmung), anderseits durch Überwindung der chemischen Hemmnisse, die sich der Lösung der Doppelbindung widersetzen, und zwar dadurch, dass damit ein Stoff in Reaktion gebracht wird (Addition), bei dessen Wechselwirkung mehr freie Energie verfügbar wird, als zur Überwindung der Hemmung benötigt wird.

Von besonderm Interesse, aber auch wohl mit besondern Schwierigkeiten verbunden wäre ferner eine eingehende Aufklärung der Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Isomeren (sowohl für die Base, wie für das Salz), resp. präziser gesprochen, die Ermittlung der den einzelnen Umwandlungsvorgängen entsprechenden Konstanten. *W. Böttger.*

---

69. Über die Umlagerung des Cinchonins durch Schwefelsäure von Zd. H. Skraup (Sitzungsber. der kaiserl. Akad. der Wissensch. Wien **110**, 71—90; Monatshefte für Chemie **22**, 171—190. 1901). In Bezug auf die Einwirkung der Schwefelsäure besteht in der Hinsicht Übereinstimmung mit dem Verhalten der Halogenwasserstoffsäuren, dass Sulfonierung und Umlagerung ebenfalls gleichzeitig verlaufen. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist eine wesentlich geringere als bei den Halogenwasserstoffsäuren. Die Ermittlung der stöchiometrischen Verhältnisse zwischen Umwandlungs- und Sulfonierungsprodukt, die sich nur annähernd bewerkstelligen liess, ergab, dass das Verhältnis: $\frac{\alpha\text{-Isocinchonin}}{\text{Sulfonsäure}}$ für 19·5 fach und 25 fach normale H_2SO_4 etwa 3, für 30·5 fach normale Säure aber bestimmt kleiner, etwa 1·5 ist. Von der Temperatur ist dasselbe nicht in merklicher Weise abhängig. —

Die Natur des Sulfonierungsproduktes liess sich nicht entscheiden, im besondern nicht die Frage, ob eine Oxysulfosäure entsteht. — Wahrscheinlich ist das oben angegebene Verhältnis durch sekundäre Vorgänge entstellt, da das α-Isocinchonin unter den gegebenen Bedingungen noch weitere Umlagerungen eingehen kann. Für die vom Verf. gegebene Andeutung der Stabilitätsverhältnisse der verschiedenen Isomeren dürfte indessen zu beachten sein, dass es sich weniger um die Ermittlung einer unter verschiedenen Bedingungen geltenden Stabilitätsreihe handelt, vielmehr, wie in allen Fällen von Umwandlungen von Isomeren bei Gegenwart einer flüssigen Phase, die auch noch andere Stoffe enthält, um die Angabe der Bedingungen (wozu auch die Konzentrationen der andern Stoffe gehören), für gewisse Stabilitätsverhältnisse. Damit verschwindet auch die Schwierigkeit für das Verständnis des Überganges der stabilern Stufe in die labile.

Wo dies experimentell durchführbar ist, wird also (wie schon oben betont) die Aufgabe bestehen, die Massenwirkungskonstanten für die einzelnen Vorgänge zu ermitteln. *W. Böttger.*

---

70. Die wirkliche Grundlage der 32 Symmetrieklassen von William Barlow (Ztschr. f. Kristallographie **34**, 1—36. 1901). Die Arbeit enthält einen Beitrag zu der Frage, wie die Schwierigkeit prinzipiell zu beheben sei, die darin

liegt, dass eine grosse Anzahl Kristalle der äussern Form nach und den innern (chemischen, optischen u. s. w.) Eigenschaften nach verschiedenen Symmetrieklassen zugeteilt werden müssen. Durch Einführung einer bestimmten Definition der homogenen Struktur und dadurch, dass er von den möglichen Deckbewegungen, die er in Rotations- und Translationskomponenten zerlegt, nur die erstern und deren symmetrische Anordnung (neben der spiegelbildlichen Wiederholung) benutzt, gelangt er jedoch wieder zum eindeutigen Aufbau der 32 Klassen.

E. Brauer.

---

71. **Zur Begründung der Kristallsymmetrien** von C. Viola (Ztschr. f. Kristallographie 34, 353—388. 1901). Verf. stellt in dieser Abhandlung die 32 bisher angenommenen Kristallsymmetrien in Zweifel, und zwar auf Grund folgender Überlegungen. Die Abgrenzung dieser Klassen ist bisher auf zwei Arten geschehen: 1. geometrisch, d. h. man ging von dem Gesetze der rationalen Indizes aus und strich von den unendlich vielen denkbaren Kombinationen von Symmetrieelementen alle diejenigen fort, die diesem Gesetze nicht genügten. Oder 2. man fasste eine bestimmte Theorie über die homogene Struktur der Kristalle (Sohncke, Fedorow, Schönfliess, ganz neulich Barlow, und kam mit ihrer Hilfe zur Symmetrieableitung, wobei man aber immer erwiesenermassen auf der Hypothese fusst, dass endliche Moleküle gedacht werden, und dass diese in endlicher Entfernung voneinander liegen. Die Schwierigkeit der Vorstellung wird durch diese zweite Art aber nicht behoben, sondern nur verschoben, und ferner hat die Strukturtheorie weder praktisch, noch für die Entwicklung einen Nutzen gehabt. Man dürfe sie demnach nicht zur Begründung der Kristallsymmetrien heranziehen.

Ferner aber unternimmt der Verf. den Nachweis zu führen, dass auch das Gesetz der rationalen Indizes keine Bedeutung für die Kristallographie haben könne. Er zeigt, dass z. B. durch eine vierzählige Symmetrieachse unendlich viele Symmetrieebenen gelegt werden dürften, dass die Achse also eine solche der Isotropie ist. Damit stehen aber einzelne physikalische Erscheinungen tatsächlich in Widerspruch. Es erlangt das Gesetz der rationalen Indizes erst dann einen Sinn, wenn es durch bestimmte Grenzen eingeschränkt wird. Dies ist schon von andern Autoren (z. B. Fedorow) ausgesprochen worden, und es handelt sich nun darum, die Grenze zu ziehen, wo es aufhören soll. Diese Grenze kann (Liebisch) auch durch den Satz ausgedrückt werden, dass die möglichen Flächen einfache (den ersten Gliedern der natürlichen Zahlenreihe angehörende) Indizes haben müssen, d. i. das Hauysche Gesetz. Dies ist aber unbedingt nicht in den Naturerscheinungen aufweisbar, da es sowohl ebene wie krumme Flächen gibt, die keine rationalen Indizes haben.

Des weitern ist Verf. der Ansicht, dass die Kristallsymmetrien nur auf die physikalischen Erscheinungen der Kristalle begründet sein dürfen. Er bespricht sie kurz unter den Überschriften: Erscheinungen, die durch das Ellipsoidgesetz bestimmt sind (thermische, dielektrische, para- und diamagnetische, optische, elastische Erscheinungen, Elektrizitäts- und Wärmeleitung), pyro- und piëzoelektrische Erscheinungen, Wachstums- und Kohäsionserscheinungen. Diese physikalischen Erscheinungen sind aber teilweise noch nicht so genau erforscht, als dass man damit feste Gesetze aufstellen und lückenlos alle möglichen Kristallsymmetrien entwickeln könnte. Bei Benutzung der elastischen, pyro- und piëzoelektrischen Erscheinungen ergeben sich 22 verschiedene Symmetrieableitungen. Hält man

ferner die sechszählige Achse als Symmetrieelement für möglich, was noch endgültig festzustellen ist (es haben sich die wichtigsten hexagonen Kristalle als Zusammenfügungen von Individuen niedrigerer Symmetrie erwiesen), so kommen notwendigerweise deren 28 heraus. Die letzten vier bekannten Symmetrien können vorläufig aus den bekannten physikalischen Gesetzen nicht bestimmt werden, und es wird erst ein weiteres Studium vor allem der Wachstums- und Kohäsionserscheinungen vielleicht die Mittel dazu liefern. *E. Brauer.*

Bücherschau.

Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung organischer Präparate von K. Elbs. VII + 100 S. Halle a. S., W. Knapp 1902. In Leinen Preis M. 4.—.

Wenn ein Autor über eigene Forschung berichtet, die er meist als Erster in dem Gebiete ausgeführt hat, so hat der Berichterstatter leichte und heitere Arbeit. Denn er braucht nur auf das Vorhandensein eines solchen Buches hinzuweisen, um allen, die an der Sache beteiligt sind, die instinktive Reaktion hervorzurufen: das Buch muss ich mir anschaffen. Elbs Tätigkeit in dem Gebiete der organischen Elektrochemie ist in der Tat so wohlbekannt, dass es an dieser Stelle überflüssig ist, den Wert der vorliegenden für den Unterrichtsgebrauch, bezw. für das Selbststudium zusammengestellten Anweisung noch besonders darzulegen. Die beschriebenen Übungen umfassen 13 anorganische und 25 organische Präparate; vorausgeschickt ist eine kurze, praktische Einleitung über Stromquellen, Apparate und Messungen. *W. O.*

Ausführliches Handbuch der Photographie. 9. Heft, die Grundlage der Photographie mit Gelatineemulsionen. 10. Heft, die Praxis der Photographie mit Gelatineemulsionen von J. M. Eder. 711 S. Halle a. S., W. Knapp 1902. Preis M. 7.— und M. 8.—.

Die beiden Hefte des grundlegenden Lehrbuches, welche das Bromsilbergelatineverfahren nach Theorie und Praxis behandeln, liegen bereits in fünfter Auflage vor und vermitteln dem Theoretiker wie dem Praktiker eine vollständige Übersicht des in dem Gebiete Geleisteten.

In Bezug auf Einzelheiten möchte der Berichterstatter bemerken, dass S. 93 die Theorie der Entwicklung eine nicht ganz richtige Darstellung erfährt. Die Übersättigungstheorie der Entwicklung ist von Ostwald bereits in der ersten Auflage seines Lehrbuches der allgemeinen Chemie, deren hier in Betracht kommender Band im Januar 1887 erschien, aufgestellt worden. Dass bei der sogen. chemischen Entwicklung die Kontaktwirkung des Silbers „sicher nur eine ganz nebensächliche“ sei, ist eine unbewiesene und wahrscheinlich unrichtige Behauptung. Gegen sie spricht ja bereits der eben unmittelbar vorher angeführte Versuch von Abney.

Für die Lehre der photographischen Entwicklung ist die „Silberkeimtheorie“ von der „Übersättigungstheorie“ sorgfältig zu unterscheiden. Während es allerdings unwahrscheinlich ist, dass als primäres Produkt der Lichtwirkung auf Brom-

silbergelatine metallisches Silber auftritt, und die vorhandenen Beobachtungen zu Gunsten eines Subbromids sprechen, ist die Entscheidung dieser Frage doch ganz ohne Einfluss auf die Übersättigungstheorie. Denn diese bleibt bestehen, ob erst bei der Einwirkung des Entwicklers oder bereits von Anfang an metallisches Silber auftritt; sie bleibt auch bestehen, wenn gar keines auftreten sollte, falls nur das Produkt der Lichtwirkung die Fähigkeit der Auslösung der Abscheidung des Silbers aus in Bezug auf metallisches Silber dem übersättigten Gemenge von Entwickler und (festem wie gelöstem) Bromsilber hat. *W. O.*

Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissanc par Sadi Carnot. Paris, Hermann 1903.

Von dem grundlegenden Schriftchen Carnots, auf dessen Gedankengang der grössere Teil der gegenwärtigen Energetik beruht, war allerdings bereits seit längerer Zeit ein Wiederabdruck in der Sprache des Originals hergestellt worden, doch wird auch die vorliegende Ausgabe willkommen sein. Denn sie bringt eine getreue Wiederholung der ursprünglichen Ausgabe in Faksimiledruck; der Vergleich mit der im Besitze des Berichterstatters befindlichen seltenen Originalausgabe hat die vollständige Übereinstimmung ergeben. So kann sich jetzt jeder an der innern und äussern Schlichtheit erbauen, mit welcher seinerzeit jener fundamentale Fortschritt in der Betrachtung der Naturerscheinungen ins Leben trat. Auch der, welcher die frühere französische oder die in den Klassikern der exakten Wissenschaften erschienene deutsche Ausgabe bereits besitzt, wird sich die Freude nicht versagen, die Schrift in ihrer ursprünglichen Gestalt seinem Büscherschatz einzuverleiben. Angehängt findet sich der Brief des Senators H. Carnot über die hinterlassenen Aufzeichnungen Sadi Carnots, aus denen seine Bestrebungen hervorgehen, sich von der damals vorherrschenden Idee von der Materialität der Wärme zu emanzipieren und sie durch eine kinetische Molekularhypothese zu ersetzen. *W. O.*

Berichtigungen zur Abhandlung Hollmann (Diese Zeitschr. **43, 129** (1903).

Seite 130, Zeile 16 von oben lies ausgesprochenen statt ausgesprochene.
„ 134, „ 1 „ unten „ Seite 137 und Seite 150 statt S. 9 und S. 22,
„ 135, „ 13 „ oben „ Seite 137 statt S. 9,
„ 137, „ 13 „ unten „ Seite 150 statt Seite 22,
„ 140 und 141, Zeile 7 und 10 von unten lies Seite 137 statt S. 9,
„ 141, Zeile 1 von unten lies Seite 137 und Seite 150 statt S. 9 und S. 22,
„ 145, „ 7 und 15 von unten lies Seite 137 statt S. 9,
„ 155, „ 5 von unten lies Seite 158 und 159 statt S. 30 und 31,
„ 159, „ 1 „ oben lies Seite 153 statt S. 26,
„ 159, „ 2 und 3 von oben lies M_n statt Mn,
„ 159, „ 7 von oben lies $\ln n$ statt $\ln h$,
„ 159, „ 11 von oben lies $\frac{n}{1-x}$ statt $\frac{n}{1-n}$,
„ 159, „ 14 „ „ „ $\left(1-x\frac{n-1}{n}\right)$ statt $\left(1+x\frac{n-1}{n}\right)$.

Die Löslichkeit homogener Mischungen und die gemischten Depolarisatoren.

Von

A. Thiel.

(Mit 24 Figuren im Text.)

Die Beiträge zur Kenntnis des Verhaltens fester homogener, im besondern isomorpher Mischungen nehmen in der physiko-chemischen Literatur einen beträchtlichen Raum ein, und doch ist trotz gelegentlicher Auseinandersetzungen der Widerstreit der Meinungen über die Grundlagen dieses Kapitels noch nicht zu Ende.

Es scheinen mir nun bei derartigen Betrachtungen die für die Darstellung gewisser Anschauungsweisen benutzten Grundlagen in vielen Fällen ebenso hypothetisch zu sein, wie die gezogenen Schlüsse. Entweder wurden unter der Annahme des Vorhandenseins von Isomorphie Molekulargewichte an festen homogenen Mischungen berechnet mit Anwendung der für flüssige Lösungen geltenden Gesetze, oder es wurden unter der implicite oder explicite gemachten Annahme einer bestimmten Molekulargrösse bestimmte Anschauungen über die Art der isomorphen Mischung, bezw. die Natur der homogenen Mischung überhaupt entwickelt. Meist wurden aus vorhergegangenen Versuchen an Schmelzflüssen die Gesetzmässigkeiten hergeleitet, nach denen der entsprechende Vorgang in irgend einem Lösungsmittel bei irgend einer andern Temperatur eigentlich hätte verlaufen sollen.

Aus alledem geht hervor, dass eine hypothetische Grundlage stets vorhanden ist, mit der alle darauf fussenden Spekulationen stehen und fallen müssen. Wir kennen noch keinen Weg, alle bei derartigen Untersuchungen herantretenden Fragen mit positiver Sicherheit zu beantworten, und so handelt es sich überall um Gleichungen, die mehr Unbekannte enthalten, als Beziehungen vorhanden sind.

Beim Gleichgewicht einer homogenen festen Mischung mit der flüssigen Phase sind von Einfluss auf das beobachtete Verhalten:

1. Die Art der Mischung (Isomorphie, Isodimorphie, feste Lösung, vollkommene oder unvollkommene Mischbarkeit).

2. Die Molekulargrösse (Association in beiden Phasen, Dissociation in der flüssigen Phase, Verbindungen der Komponenten untereinander).

3. Das Lösungsmittel (Schmelze, ein dritter Stoff als Lösungsmittel, Verbindungen des Lösungsmittels mit einer Komponenten oder beiden).

4. Die Temperatur.

Unter Zugrundelegung bestimmter Voraussetzungen betreffend die Punkte 2—4 lassen sich für den Einfluss der Art der Mischung auf gewisse Eigenschaften des Gemisches Gesetzmässigkeiten voraussehen, die im folgenden für die Löslichkeit entwickelt werden sollen.

Die Molekulargrösse hat insofern einen Einfluss auf das Gleichgewicht im System, als das Verteilungsverhältnis in bekannter Weise von der Existenz etwaiger Molekularkomplexe in den beiden Phasen abhängt.

Nicht auszuschalten war bisher der Einfluss des Lösungsmittels, über dessen Beteiligung an dem in Rede stehenden Phänomen nichts Positives bekannt ist.

Die Temperatur endlich spielt eine ungemein wichtige Rolle. Nicht nur, dass im allgemeinen die Mischbarkeit mit der Temperatur wesentlich zunimmt, auch auf den Charakter einer Mischung ist sie von entscheidendem Einflusse, indem Änderungen derselben bewirken können, dass die Grenzen zwischen labilen und stabilen Systemen überschritten wird.

So ist ein Entscheid über irgend eine der ersten drei Bedingungen nur unter Festlegung der Temperatur, also niemals in ganz allgemeinem Sinne, zulässig.

Weiter aber kann über die verschiedenen Möglichkeiten im Falle 1. nur diskutiert werden, wenn für 2. und 3. bestimmte Grundlagen vorhanden oder bestimmte Voraussetzungen mit einer gewissen Berechtigung gemacht sind.

Sichere Grundlagen mit positiver Gewissheit lassen sich nun für keine der genannten Bedingungen ohne willkürliche Festlegung der andern schaffen, so dass alle Folgerungen auf einem Fundamente ruhen, das in den immerhin trügerischen Boden der Wahrscheinlichkeit gelegt ist.

In dem folgenden Versuche einer Systematisierung der möglichen Fälle homogener Gemische ist überall vorausgesetzt, dass in beiden Phasen, abgesehen von der elektrolytischen Dissociation, nur dieselbe Molekulargrösse vertreten ist, dass das Lösungsmittel sich nicht aktiv beteiligt, dass auch die Komponenten keine Verbindungen miteinander

eingehen, und dass die fraglichen Systeme unter den vorausgesetzten Temperaturbedingungen (Zimmertemperatur und deren nächste Umgebung) sich im stabilen Gleichgewichte befinden. Unter diesem Vorbehalte ist die Klassifikation der bekannten Fälle homogener Mischungen ausgeführt worden. Sollte bei irgend einem Beispiele die eine oder die andere der angenommenen Grundlagen sich als falsch herausstellen, so könnte eine Versetzung des betreffenden Beispieles in eine andere Klasse notwendig werden. Auf das System der theoretisch möglichen Fälle homogener Mischungen würde eine derartige Entdeckung natürlich keinen Einfluss haben, nur auf die in jedem einzelnen Falle gezogene praktische Nutzanwendung.

Die meisten Untersuchungen über die Löslichkeit fester homogener Mischungen betreffen leider Elektrolyte in wässriger Lösung, also Fälle, in denen weniger einfache Gleichgewichtsverhältnisse vorliegen, meist sogar nicht einmal binäre Elektrolyte, sondern solche höherer Ordnung oder obendrein noch kristallwasserhaltige, so dass über den Zustand in der flüssigen Phase (ausser bei binären Elektrolyten) absolut nichts Bestimmtes sich aussagen lässt; diese Fälle können darum für eine exakte Systematisierung gar nicht in Betracht kommen.

Es entsteht nun vor allem die Frage, wie bei binären Elektrolyten das Gleichgewicht zwischen flüssiger und fester Phase aufzufassen ist, ob der ungespaltene, der gespaltene Anteil oder beide massgebend für das Gleichgewicht sind. Es ist neuerdings darauf hingewiesen worden[1]), dass neben dem ungespaltenen Anteile auch dem gespaltenen eine entscheidende Rolle zugeschrieben werden müsse. So hat vor allem Fock (loc. cit.) gefunden, dass in den meisten der von ihm untersuchten Fälle das Verteilungsverhältnis des einen Stoffes zwischen fester und flüssiger Phase die grösste Konstanz zeigt, wenn nicht der ungespaltene oder gespaltene Anteil allein in Rechnung gezogen, sondern eine Funktion der bei den beiden Rechnungsweisen erhaltenen Konstanten benutzt wird.

Die Unmöglichkeit einer theoretischen Ableitung dieser Funktion (es handelt sich um die Summe) ist bereits nachgewiesen worden[2]), und ich schreibe die befriedigende Konstanz der errechneten Resultate dem glücklichen Umstande zu, dass die beiden zu addierenden „Konstanten“ im entgegengesetzten Sinne inkonstant sind. Die Annahme

[1]) Noyes, Diese Zeitschr. **12**, 162 (1893). — Fock, Zeitschr. f. Krystallogr. **28**, 340 (1897).

[2]) Bodländer, Über feste Lösungen: Neues Jahrbuch für Mineralogie 1898, Beilage-Band **12**, 52—114.

eines direkten Einflusses des ionisierten Anteils auf das Gleichgewicht fest-gelöst will mir nicht sehr plausibel scheinen, solange als wir keine Veranlassung haben, an die Existenz von Ionen im festen Bodenkörper zu glauben. Inzwischen scheint noch die Annahme am einfachsten, dass für das fragliche Gleichgewicht nur der ungespaltene Anteil entscheidend ist im Sinne der bekannten Gleichgewichtsgleichung:

$$a . b = c . k,$$

nach der ja z. B. bei Fällung durch gleichionige Zusätze eine von links nach rechts verlaufende Reaktion bei Konstanz von c, also nur unter Abscheidung von neugebildetem ungespaltenem Salze eintritt.

Elektrolytische Gleichgewichte spielen nun auch eine wesentliche Rolle bei den Fällen homogener Mischungen, die in Bezug auf ihre elektromotorische Wirksamkeit untersucht worden sind, den gemischten Depolarisatoren.

Das Potential, welches ein Metall in einer gemeinsamen Lösung von zwei reinen schwerlöslichen Salze zeigt, ist abhängig von dem Mischbarkeitsverhältnissen der beiden Depolarisatoren, von ihrem Löslichkeitsverhältnis und ihrer Ionisationskonstante. In den bisher untersuchten Fällen[1]) wurde gegenseitige Mischbarkeit sowie das Auftreten von Mischpotentialen, also veränderte Löslichkeit, beobachtet.

Bei Salzen[2]) mit annähernd gleicher Ionisationskonstante herrscht im Falle sehr verschiedener Löslichkeiten[3]) praktisch das Potential des leichter löslichen, solange davon überhaupt etwas im Bodenkörper vorhanden ist. Ist die Löslichkeit der beiden Depolarisatoren nicht sehr verschieden, so ist in gemischten Lösungen die Kationenkonzentration ebenfalls merklich anders, als bei Lösungen eines einzelnen Depolarisators. Sie ist gegeben durch das Massenwirkungsgesetz und lässt sich in jedem Falle aus dem Löslichkeitsprodukte jedes einzelnen Dopolarisators und der zugehörigen Anionenkonzentration berechnen. Beim Gleichgewicht stehen natürlich die Anionenkonzentrationen im Verhältnisse der Löslichkeitsprodukte.

Im besondern ist bei Lösungen des Depolarisatorengemenges in reinem Wasser die Kationenkonzentration (a) grösser, als bei Lösungen der reinen leichter löslichen Komponente.

Wenn P das Löslichkeitsprodukt, L die Löslichkeit der letztern, P' und

---

[1]) F. W. Küster und A. Thiel, Zeitschr. f. anorg. Chemie **23**, 25—27; **24**, 1—64 (1900); **33**, 120 (1902).

[2]) Es werden hier nur binäre Elektrolyte berücksichtigt.

[3]) Nur auf solche Fälle bezieht sich das, was Zeitschr. f. anorgan. Chemie **24**, 47 (1900) über nicht mischbare Komponenten (a.) gesagt ist.

L' die entsprechenden Grössen der schwerer löslichen Komponente, b und b' die entsprechenden Anionenkonzentrationen bezeichnen, so ist:

$$a = \frac{P}{b} = \frac{P'}{b'} = b + b' = L + L',$$

$$a^2 = P . \frac{L + L'}{b} = P . \frac{L + L'}{L} = P . \frac{b + b'}{b},$$

$$a = \sqrt{P . \frac{L + L'}{L}} .$$

Haben die beiden Salze verschiedene Ionisationskonstanten, und ist:

$$a.b = c.k \text{ und } a'.b' = c'.k'$$

der übliche Ausdruck des elektrolytischen Gleichgewichts, so stehen bei gemeinsamer Kationenkonzentration die Anionenkonzentrationen im Verhältnis der Löslichkeitsprodukte, und es ist:

$$a^2 = P . \frac{b + b'}{b} = P . \frac{P + P'}{P},$$

$$a = \sqrt{P + P'} .$$

Bei Nichtmischbarkeit der Depolarisation bleiben deren Löslichkeitsprodukte unverändert, und es kann daher die Kationenkonzentration in rein wässriger gemeinsamer Lösung (nach der Phasenregel) nur einen Wert haben, solange überhaupt beide Komponenten im Bodenkörper vorhanden sind.

Demgemäss treten hier auch keine Mischpotentiale auf, d. h. Potentiale, deren Wert sich bei Änderungen der Zusammensetzung des Bodenkörpers ebenfalls ändert; diese werden vielmehr durch Mischbarkeit der Depolarisatoren bedingt. In letzterem Falle stellt jede Mischung eine besondere Phase von bestimmter Löslichkeit dar und bewirkt das Auftreten des dieser Löslichkeit entsprechenden Potentials. Die Löslichkeiten der einzelnen Komponenten sind bei Mischungen auch nicht dieselben, wie bei den reinen Stoffen, sondern stets kleiner, infolge der Löslichkeitsverminderung; es ist dies das untrüglichste Zeichen für das Vorhandensein homogener Mischungen[1].

Die Eigenschaften, insbesondere die Löslichkeit der Mischungen von Elektrolyten, wie sie z. B. durch Potentialmessungen sich ermitteln lässt, können nun nicht ohne weiteres mit denen der Mischungen von Nichtelektrolyten verglichen werden. Lösungen sehr schwer löslicher Salze z. B. enthalten meist weitaus den grössten Teil des Salzes in ioni-

[1] Das gilt natürlich nur für stabile Systeme; vergl. F. W. Küster, Naphtol-Naphtalin, Diese Zeitschr. 17, 357 (1895).

siertem Zustande, und für die Beurteilung des Verhaltens fester Körper bei der Berührung mit Lösungsmitteln werden, wie oben entwickelt, mangels überzeugender Gegenbeweise, zweckmässig nur die nichtionisierten Anteile in Betracht zu ziehen sein. Diese letzteren verhalten sich nun wie die Quotienten aus Löslichkeitsprodukten und Ionisationskonstanten. Es sei $a.b = c.k$ und $a.b' = c'.k'$ für eine gemeinsame Lösung zweier schwerlöslicher Elektrolyte mit gleichem Kation in reinem Wasser. Die Konzentrationen der ungespaltenen Anteile sind $c = \frac{a.b}{k}$ und $c' = \frac{a.b'}{k'}$. Diejenige Grösse, welche für das Verhalten der Mischung gegen reines Wasser charakteristisch ist, ist die Summe der ungespaltenen Anteile, also die wahre Löslichkeit der Mischung. Sie ist $c + c' = \frac{a.b}{k} + \frac{a.b'}{k'}$. Für den Fall, dass k (nahe) gleich k' ist, tritt der einfache Ausdruck $c + c' = \frac{a.(b + b')}{k}$ an die Stelle des vorigen. Da nun in reinem Wasser $a = b + b' = L$ (mit grosser Annäherung) (L = Löslichkeit des schwerlöslichen Elektrolyten in reinem Wasser, die Summe des ionisierten und nichtionisierten Anteils), so ist $c + c'$ einfach $= \frac{L^2}{k}$.

Wenn die Löslichkeitskurve der Mischungen von Chlorsilber mit Bromsilber, von Bromsilber mit Jodsilber und von Rhodansilber mit Bromsilber lediglich unter Berücksichtigung der nichtionisierten Anteile gezeichnet wird, so resultieren natürlich ganz andere Werte, als bei Zugrundelegung der Gesamtlöslichkeit (gespaltener + ungespaltener Anteil).

In der folgenden Tabelle sind die entsprechenden Werte für die obengenannten drei Salzpaare im Zusammenhange mit der Zusammensetzung der Mischungen wiedergegeben[1]).

In den Spalten 1,5 und 9 ist die Zusammensetzung des Depolarisators in Molenprozenten des schwerer löslichen Stoffes eingetragen, in Spalte 2, 6, 10 die beobachteten Potentiale (π) in Volt und absoluter Zählung; die Spalten 3, 7, 11 enthalten die Löslichkeiten der Mischungen in reinem Wasser (L) in Normalitäten und 4, 8, 12 deren Quadrate.

Die beiden ersten Salzpaare sind in normaler, das letzte in zehntelnormaler Alkalisalzlösung untersucht worden[2]).

[1]) Vergl. Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 54 u. 56; **33**, 136.

[2]) Infolge eines klar zu Tage liegenden Versehens sind früher (Zeitschr. f. anorgan. Chemie **24**, 54—56. 1900) die Löslichkeiten der Mischungen der ersten beiden Salzpaare etwas abweichend berechnet worden; der Charakter der Löslichkeitskurve wurde jedoch dadurch gar nicht beeinflusst.

Tabelle 1.

AgCl — AgBr				*AgBr — AgJ*				*AgCNS — AgBr*			
Mol.% *AgBr*	π Volt	L $\times 10^7$	L^2 $\times 10^{12}$	Mol.% *AgJ*	π Volt	L $\times 10^8$	L^2 $\times 10^{15}$	Mol.% *AgBr*	π Volt	L $\times 10^7$	L^2 $\times 10^{14}$
0	— 0·510	141	199	0	— 0·362	80·8	650	0	— 0·438	10·8	117
7·33	— 0·509	138	191	9·58	— 0·364	84·1	707	1·2	— 0·440	11·2	126
14·5	— 0·507	133	177	29·5	— 0·360	77·8	606	2·5	— 0·445	12·4	153
21·6	— 0·506	130	170	70·2	— 0·361	79·3	630	15·2	— 0·448	13·1	172
35·3	— 0·502	121	146	81·4	— 0·361	79·3	630	63·3	— 0·447	12·8	165
47·9	± 0·497	109	119	92·0	— 0·359	76·3	583	70·7	— 0·447	12·8	165
63·5	— 0·490	95·8	92	98·4	— 0·348	61·7	381	77·2	— 0·447	12·8	165
86·9	— 0·470	65·1	42	99·9	— 0·279	16·6	27·6	91·0	— 0·445	12·4	153
98·5	— 0·420	24·8	6·1	99·4	— 0·260	11·3	12·7	97·0	— 0·442	11·7	136
99·7	— 0·383	12·1	1·5	100	— 0·137	1·04	1·08	97·9	— 0·411	11·4	131
100	— 0·362	8·08	0·65					99·4	— 0·429	9·07	82
								100	— 0·423	8·08	65
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12

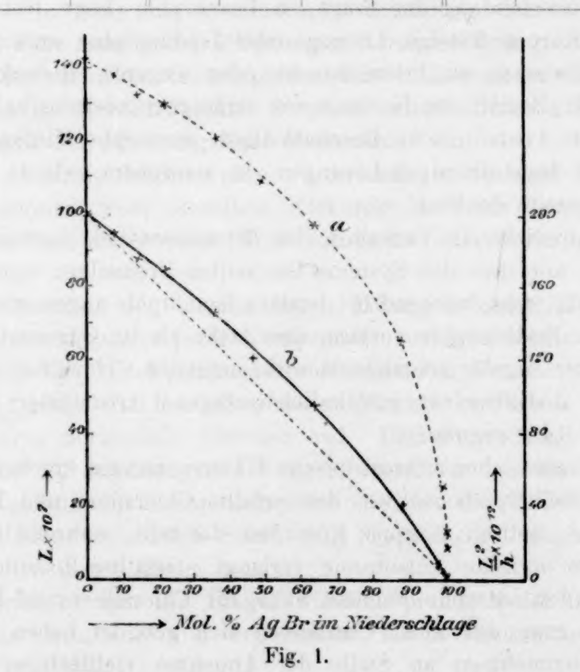


Fig. 1.

Die Löslichkeitsverhältnisse der vorliegenden Silbersalzmischungen werden besonders anschaulich bei graphischer Darstellung. Wird als Abscisse immer die Zusammensetzung der homogenen Salzmischung nach molekularen Verhältnissen, als Ordinate die Löslichkeit, bezw. der

Ausdruck $\frac{L^2}{k}$ in Normalitäten eingetragen, so werden z. B. für Chlorsilber-Bromsilber die in der Fig. 1 wiedergegebenen Kurven *a* und *b* erhalten; *a* ist demnach die Kurve der scheinbaren (Gesamt-), *b* die der wahren (auf den ungespaltenen Anteil allein bezogene) Löslichkeit.

Die Betrachtung der (wahren) Löslichkeit homogener Mischung mit Beziehung auf ihre Zusammensetzung gestattet uns Schlüsse zu ziehen auf die Natur der untersuchten Mischung; die Löslichkeit als wohldefinierte, charakteristische Eigenschaft der Stoffe lässt sich somit als Einteilungsprinzip für die homogenen Mischungen verwenden.

Die Gesamtheit der letztern lässt sich nun nach ihren Löslichkeitsverhältnissen in einer Reihe anordnen, die einerseits vom Grenzfalle der ideal isomorphen Mischungen, anderseits vom Grenzfalle der idealen festen Lösungen abgeschlossen wird. Die isodimorphen Mischungen nehmen eine gesonderte Stellung ein.

Zur Entscheidung der Frage, ob Isomorphie (bezw. feste, im Falle amorpher Körper flüssige, Lösung) oder Isodimorphie anzunehmen ist, muss man wissen, ob kristallinische oder amorphe Bodenkörper vorliegen. Der Begriff der Isodimorphie verlangt mindestens bei der einen Komponente kristallinische Beschaffenheit; isomorphe Mischungen sind, ebenso wie feste (flüssige) Lösungen, in amorphem, wie in kristallinischem Zustande denkbar.

Das abweichende Verhalten der Bromsilber-Jodsilbermischungen[1]) verglichen mit dem des Systems Chlorsilber-Bromsilber legte die Vermutung nahe, dass, während bei letztern Isomorphie angenommen wurde, bei erstern Isodimorphie vorläge, umsomehr als im Gegensatze zu dem in der Natur regulär kristallisiert vorkommenden Chlorsilber und Bromsilber das Jodsilber für gewöhnlich hexagonal kristallisiert (nur oberhalb 145—146° regulär[2])).

Nun haben aber mikroskopische Untersuchungen ergeben, dass das gefällte Jodsilber, ebenso wie das gefällte Chlorsilber und Bromsilber, sehr kleine, optisch isotrope Körnchen darstellt, während hexagonale Kristallform optische Anisotropie verlangt. Gefälltes Jodsilber ist also wahrscheinlich amorph. Es liegt nahe, für Chlorsilber und Bromsilber, die unter ganz denselben Umständen sich gebildet haben, denselben Zustand anzunehmen an Stelle der Annahme vielflächiger regulärer, unter dem Mikroskope als solche nicht mehr erkennbarer Kristalle. Wir würden dann in Chlorsilber-Bromsilber einen Fall isomorpher Mischungen

[1]) Vergl. die Löslichkeitskurve: Zeitschr. f. anorgan. Chemie **24**, 56.

[2]) Vergl. G. Bodländer, Neues Jahrbuch für Miner. 1898, Beil.-Bd. **12**, 77.

in amorphem Zustande sehen, mit grosser Annäherung an den idealen Grenzfall absoluter Isomorphie, in Bromsilber-Jodsilber begrenzt isomorphei Mischungen.

Rhodansilber lässt in frischgefälltem Zustande unter dem Mikroskope deutlich säulenförmige Kriställchen erkennen, welche optisch anisotrop sind, aber nicht rhombisch zu sein scheinen, wie das analoge Natriumsalz, sondern monosymmetrisch oder asymmetrisch. Mischungen von Rhodansilber und Bromsilber[1]), welche nach der Art ihrer Fällung die beiden gesättigten Mischungen enthalten müssen, zeigen unter dem Mikroskope neben optisch-anisotropen Kriställchen optisch-isotrope, vermutlich amorphe Körner. Wahrscheinlich liegt also die gesättigte Lösung von Bromsilber in Rhodansilber in doppelbrechenden Kristallen vor, die umgekehrte Lösung in amorphem Zustande, entsprechend dem Zustande der vorwaltenden Komponente. Wir werden also die Rhodansilber-Bromsilbermischungen als einen Fall von Isodimorphie ansprechen. Um nun eine systematische Einteilung der verschiedenen möglichen Fälle homogener Mischungen durchzuführen, wollen wir als Merkmal der absoluten Isomorphie neben vollkommener Mischbarkeit die vollständige Berechenbarkeit der Eigenschaften, hier z. B. der Löslichkeit, nach der Mischungsregel festsetzen.

Von absoluter Isodimorphie würde man in analoger Weise dann sprechen können, wenn dieselben Merkmale für beide Komponenten in Mischungen mit der zweiten Modifikation der andern Komponente zutreffen[2]).

Der Grenzfall der idealen festen Lösung erfordert Konstanz des Verteilungsverhältnisses jeder Komponente zwischen beiden Phasen.

Vollständige Mischbarkeit ist aus folgendem Grunde bei absoluter Isomorphie nötig. Bei unvollkommener Mischbarkeit treten in der Löslichkeitskurve horizontale Strecken auf. Dementsprechend werden die Kurven für die ungesättigten Lösungen umsomehr von der berechneten Verbindungslinie der Komponentenlöslichkeiten abweichen[3]), je ausgedehnter dieses horizontale Stück ist, je geringere Mischbarkeit der Komponenten also vorliegt.

Es entsteht nun die Frage, wie sich praktisch der Grenzfall der isomorphen Mischung von der idealen festen Lösung unterscheidet.

---

[1]) Vergl. die Löslichkeitskurve: Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, 138.

[2]) Absolute Isodimorphie wäre also absolute Isomorphie jeder Komponente mit der zweiten Modifikation der andern.

[3]) Da die gesättigten Endmischungen gleiche Löslichkeit haben müssen, also die Kurven auf derselben Horizontale enden.

Nimmt man mit Küster und Bodländer an, dass streng isomorphe Mischungen sich von festen Lösungen durch gegenseitige molekulare Vertretbarkeit der Komponenten, somit durch das Fehlen osmotischen Druckes unterscheiden, wofür die unveränderte Erhaltung der Schichtgrenzen an isomorphen Mischkristallen spricht, worauf auch die an isomorphen Mischungen beobachteten Schmelzkurven schliessen lassen[1], so lässt sich, wenn das Gleichgewicht zwischen isomorpher Mischung und einem damit gesättigten Lösungsmittel als ein dynamisches betrachtet wird, voraussehen, dass die Löslichkeit streng isomorpher Mischungen aus den Löslichkeiten der einzelnen Komponenten und der Zusammensetzung nach der Mischungsregel berechenbar ist. Die Löslichkeitskurve einer solchen isomorphen Mischung lässt sich also als die geradlinige Verbindung der Löslichkeitspunkte der beiden Komponenten darstellen.

Für die Löslichkeit idealer fester Lösungen sind massgebend der Verteilungssatz und die für die Löslichkeitsverminderung geltenden Gesetzmässigkeiten.

Bedeutet bei einer festen Lösung der schwerer löslichen Komponente B in der leichter löslichen A, x die Zusammensetzung, d. h. Molekularprozente B in der festen Lösung, L_0 und L'_0 die molekularen Konzentrationen von A und B in einer für reines A, bezw. B gesättigten Lösung, L und L' die entsprechenden Konzentrationen in dem mit der fraglichen festen Lösung im Gleichgewicht stehenden Lösungsmittel, so gelten für die verdünntern Lösungen die Beziehungen $\frac{L_0 - L}{L_0} = x$ und $\frac{L'}{L'_0} = x$, d. h. die relative Löslichkeitsabnahme von A und die Löslichkeit von B ist für die festen Lösungen proportional der Zusammensetzung.

Eine elementare Betrachtung zeigt nun, dass die auf diese Weise erhaltenen Werte für die Löslichkeit fester Lösungen ebenfalls auf der die Löslichkeitspunkte von A und B verbindenden Geraden liegen; die Löslichkeitskurven der beiden Grenzfälle homogener Mischungen scheinen also völlig identisch zu sein.

Eine Unterscheidung beider Fälle ist aber doch auf Grund folgender Überlegung möglich.

Feste Lösungen werden nur innerhalb der Konzentrationsbereiche, für welche Gültigkeit der auf Lösungen übertragenen Gasgesetze anzunehmen ist, berechenbare Löslichkeiten zeigen; bei höhern Konzen-

[1] F. W. Küster, Diese Zeitschr. 17, 367 (1895). — G. Bodländer, loc. cit. S. 61. 93.

trationen werden Abweichungen auftreten, welche sich der direkten Berechnung entziehen, wenn auch zwischendurch infolge zufälliger Kompensationen einzelne Punkte der theoretisch abgeleiteten Kurve beobachtet werden können. Zeigt daher eine homogene Mischung Löslichkeiten, welche durchweg mit nur geringfügigen Abweichungen sich der berechneten Geraden einreihen, so wird man nicht anstehen, darin einen Fall isomorpher Mischungen zu sehen.

Bei den zahlreichen zwischen den beiden Grenzfällen liegenden Möglichkeiten ist eine exakte Scheidung naturgemäss unausführbar, da sowohl bei nicht idealen festen Lösungen als auch bei nicht streng isomorphen Mischungen Abweichungen in demselben Sinne denkbar sind.

Einige der möglichen Zwischenfälle können auch durch Isodimorphie veranlasst sein; hier wird nur eine kristallographisch-optische Untersuchung, bezw. die Heranziehung von Analogiefällen den Entscheid bringen können.

Dass der kristallisierte Zustand für die Entstehung isomorpher Mischungen unwesentlich ist, geht aus dem Verhalten der Mischungen von Chlorsilber und Bromsilber hervor, welche wegen ihrer sehr nahe geradlinigen Löslichkeitskurve trotz ihrer höchst wahrscheinlich amorphen Beschaffenheit zu den isomorphen Mischungen zu rechnen sind.

Es soll nun im folgenden ein Versuch gemacht werden, die möglichen prinzipiell verschiedenen Fälle[1] homogener Mischungen hinsichtlich ihrer Löslichkeitsverhältnisse systematisch zu ordnen. Zur graphischen Darstellung sind überall die Löslichkeiten (in molekularen Mengen) als Ordinaten, die Zusammensetzung (nach molekularen Verhältnissen) als Abscissen eingetragen.

I. Fall.

Grenzfall der absoluten Isomorphie.

Die Löslichkeitskurve der Mischungen ist die gerade Verbindungslinie der Löslichkeitspunkte der Komponenten (Fig. 2).

Die Änderung der Löslichkeit ist also proportional der Änderung der Zusammensetzung. Da nun für die Fälle, in denen durch Beimischung der schwerer löslichen Komponente *B* zur leichter löslichen *A* die Löslichkeit sinkt, das Gesetz besteht[2]), dass das Konzentrations-

[1]) Vergl. H. W. Bakhuis Roozeboom, Über die Löslichkeit von Mischkristallen u. s. w.: Diese Zeitschr. 8, 504—530 (1891). — G. Bodländer, Über feste Lösungen: Neues Jahrbuch für Mineralogie 1898, Beilage-Band 12, 52—114. — G. Bruni, Über feste Lösungen: Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 6, Heft 12, 415 (1901).

[2]) H. W. Bakhuis Roozeboom, loc. cit. S. 519.

verhältnis $\frac{c_B}{c_A}$ in der flüssigen Phase kleiner ist, als in der festen (und umgekehrt), so wird auch im vorliegenden Falle beim Gleichgewicht $\frac{c_B}{c_A}$ in der Lösung kleiner sein, als im Bodenkörper.

Wie ohne weiteres ersichtlich, ist vollkommene Mischbarkeit der Komponenten erforderlich.

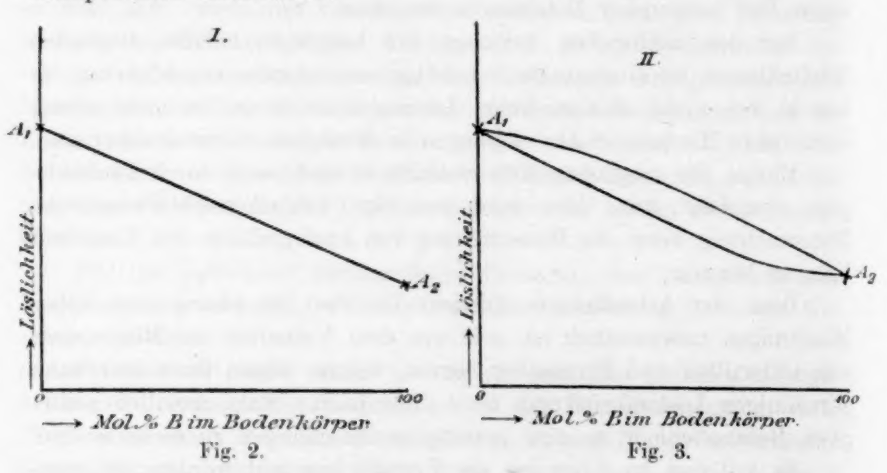


Fig. 2. Fig. 3.

II. Fall.

Vollkommene Mischbarkeit. Die Mischungen zeigen Löslichkeiten, welche zwischen denen der reinen Stoffe liegen; $\frac{c_B}{c_A}$ unterscheidet sich für Bodenkörper und Lösung bei allen Mischungen in demselben Sinne.

Beispiele: Chlorsilber-Bromsilber (Küster-Thiel[1])). Dieses Salzpaar zeigt grosse Annäherung an Fall I. und ist daher als isomorphes Paar zu bezeichnen. Löslichkeitskurve siehe Fig. 1.

Kaliumpermanganat - Rubidiumpermanganat (Muthmann und Kuntze)[2]). Auch hier liegt weitgehende Isomorphie vor, wie aus den in der folgenden Tabelle eingetragenen Werten, sowie aus der Löslichkeitskurve (Fig. 4) hervorgeht. Die Tabelle 2 enthält in Spalte 1 die Konzentration des schwerer löslichen $RbMnO_4$ im Bodenkörper in Molekularprozenten, in Spalte 2 denselben Wert für die flüssige Phase, in Spalte 3 L, die Gesamtlöslichkeit, in Normalitäten (molekular-n), in 4 die wahre Löslichkeit, L_W, in 5 den Ionisationsgrad.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **19**, 96 (1899); **24**, 69 (1900).

[2]) Zeitschr. f. Krystall. **23**, 368 (1894); vgl. auch Fock, Zeitschr. f. Krystall. **28**, 401 (1897).

Letzterer ist für alle leicht löslichen Salze einer von Fock[1]) berechneten Tabelle mit Hilfe graphischer Interpolation entnommen. Die Grundlage dafür war die Annahme, dass für alle hier vorkommenden Elektrolyte die Ionisationskonstante (in der Gleichung $a.b = c.k$) $= \frac{1}{4{\cdot}4}$ ist[2]).

Tabelle 2.

	Mol.-% $RbMnO_4$		L	L_w	α
	im Bodenkörper	in Lösung	n	n	%
1	0	0	0·264	0·106	60
2	0·6	18·1	0·250	0·098	61
3	7·5	17·2	0·240	0·092	62
4	25·0	19·5	0·214	0·079	63
5	29·8	19·8	0·207	0·075	64
6	65·7	20·6	0·152	0·047	69
7	74·7	19·1	0·119	0·033	73
8	86·3	18·7	0·097	0·024	75
9	94·1	28·0	0·070	0·014	80
10	96·5	45·7	0·050	0·008	85
11	100	100	0·048	0·007	85
	1	2	3	4	5

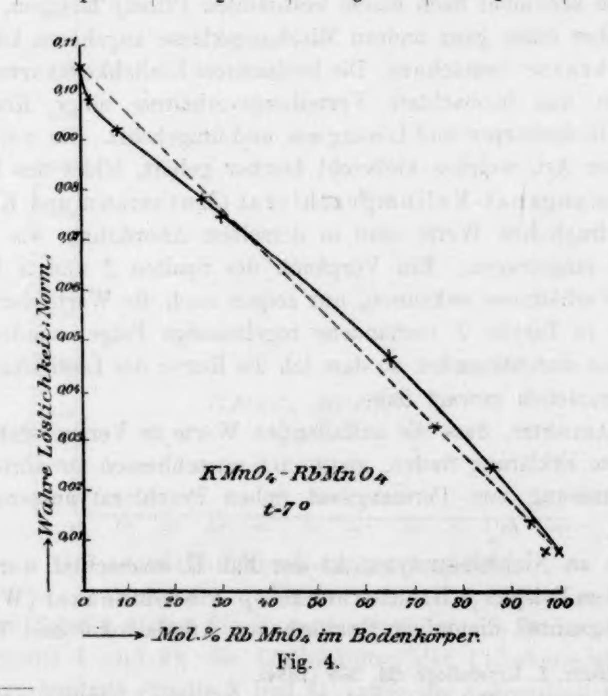


Fig. 4.

[1]) Zeitschr. f. Krystall. 28, 350.

[2]) Noyes, Diese Zeitschr. 9, 612 (1892).

Eine Betrachtung der Tabelle 2 zeigt, dass die Löslichkeit regelmässig mit steigendem Gehalte des Bodenkörpers an Rubidiumpermanganat abnimmt, was besonders deutlich aus der graphischen Darstellung (Fig. 4) hervorgeht.

Um so auffallendere Unregelmässigkeiten weisen die Werte der Spalte 2 auf. Nach dem oben citierten Satze müssten sie mit Rücksicht auf den Verlauf der Löslichkeitskurve stets kleiner sein, als die entsprechenden Werte der Spalte 1; das ist aber anfangs nicht der Fall. Wir stehen also vor einem Widerspruche, der darauf hinweist, dass irgend eine unserer Voraussetzungen nicht stimmt (vgl. Seite 642); dazu gehört auch der angenommene Wert des Ionisationsgrades und die vorausgesetzte annähernde Gleichheit der Ionisationskonstanten.

Die Mischungsart des vorliegenden Salzpaares braucht demnach gar nicht so zu sein, wie die Löslichkeitskurve glauben macht, es können beträchtliche Abweichungen von dem nahezu geradlinigen Verlaufe durch anderweitige Einflüsse kompensiert sein, so dass das dargestellte Kurvenbild resultiert. Ich möchte diese Erscheinung, dass sich Stoffe scheinbar nach einem bestimmten Prinzip mischen, in Wirklichkeit aber einer ganz andern Mischungsklasse angehören können, als „Pseudokrasie" bezeichnen. Die beobachtete Löslichkeitskurve schliesst theoretisch das beobachtete Verteilungsverhältnis einer Komponente zwischen Bodenkörper und Lösung aus und umgekehrt. Ein weiteres Beispiel dieser Art, welches vielleicht hierher gehört, bildet das Paar Kaliumpermanganat-Kaliumperchlorat (Muthmann und Kuntze[1]).

Die fraglichen Werte sind in derselben Anordnung, wie oben, in Tabelle 3 eingetragen. Ein Vergleich der Spalten 2 und 3 lässt hier ähnliche Verhältnisse erkennen, nur zeigen auch die Werte der Spalte 3 nicht die in Tabelle 2 vorhandene regelmässige Folge, sondern liegen etwas kraus durcheinander, so dass ich die Kurve der Löslichkeit (Fig. 5) nicht auszuziehen gewagt habe.

Die Annahme, dass die auffallenden Werte in Versuchsfehlern ihre natürlichste Erklärung finden, glaube ich ausschliessen zu dürfen, da ja die Bestimmung von Permanganat neben Perchlorat ausserordentlich genau ist.

Auch an Nichtelektrolyten ist der Fall II beobachtet worden, und zwar an dem Beispiel *p*-Dichlorbenzol-*p*-dibrombenzol (Würfel[2]). Als Lösungsmittel diente ein Gemisch von Äthylalkohol und Wasser.

---

[1]) Zeitschr. f. Krystallogr. **23**, 368 (1894).

[2]) Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an kristallisierten Substanzen. Dissertation Marburg 1896.

Tabelle 3.

	Mol.-% $KClO_4$		L	Lw	α
	im Bodenkörper	in Lösung	n	n	%
1	0	0	0·264	0·106	60
2	5·6	10·8	0·262	0·105	60
3	14·7	11·4	0·226	0·085	62
4	15·5	9·5	0·223	0·083	63
5	22·1	9·0	0·218	0·082	63
6	24·0	10·7	0 222	0·083	63
7	25·2	12·3	0·223	0·083	63
8	32·7	12·1	0·208	0·076	64
9	35·3	11·9	0·204	0·074	64
10	55·6	15·0	0·197	0·070	64
11	65·7	18·7	0·178	0·060	66
12	73·6	20·9	0·162	0·052	68
13	80·7	26·0	0·146	0·044	70
14	89·2	33·4	0·119	0·033	73
15	94·1	45·1	0·102	0·026	74
16	100	100	0·064	0·012	82
	1	2	3	4	5

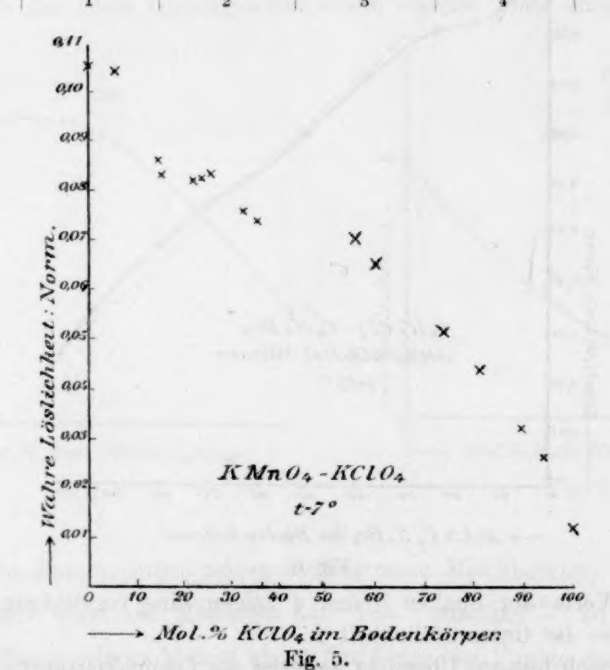


Fig. 5.

In der Tabelle 4 sind die Zusammensetzung von Bodenkörper und Lösung (Spalte 1 und 2), die Löslichkeiten der Chlorverbindung und der Bromverbindung (Spalte 3 und 4), sowie die Gesamtlöslichkeit eingetragen (Spalte 5).

Tabelle 4.

	Mol.-% $C_6H_4Br_2$ im Bodenkörper	Mol.-% $C_6H_4Br_2$ in Lösung	L_{Cl} n	L_{Br} n	L n
1	0	0	0·583	0	0·583
2	9·97	5·76	0·445	0·027	0·473
3	23·04	11·26	0·405	0·051	0·456
4	36·93	15·99	0·340	0·065	0·405
5	49·08	20·59	0·279	0·072	0·351
6	61·15	25·90	0·226	0·079	0·304
7	69·96	33·75	0·186	0·091	0·277
8	79·02	41·71	0·140	0·100	0·240
9	94·32	70·46	0·047	0·112	0·158
10	100	100	0	0·122	0·122
	1	2	3	4	5

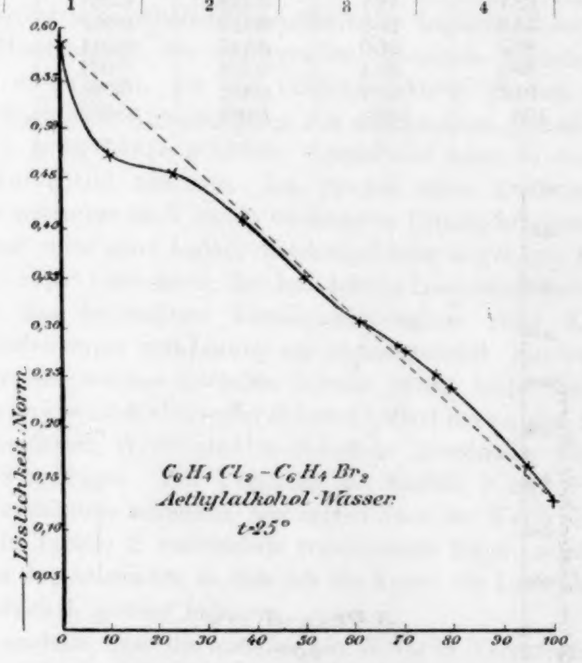


Fig. 6.

Die Werte der Spalten 3 und 4 zeigen eine regelmässige Änderung ebenso die Gesamtlöslichkeit *L*.

Eine noch bessere Übersicht gestattet die Löslichkeitskurve (Fig. 6). Die Ähnlichkeit dieser Kurve mit der Löslichkeitskurve von Kalium-Rubidiumpermanganat (Fig. 4) ist ganz augenfällig. Die Löslichkeitswerte liegen zu beiden Seiten der (gestrichelten) für ideal isomorphe Stoffe verlangten geraden Linie.

III. Fall.

Bei vollkommener Mischbarkeit zeigt die Löslichkeitskurve ein Maximum. Demgemäss ist $\frac{c_B}{c_A}$ im ansteigenden Teile der Kurve in der Lösung grösser, als im Bodenkörper, im Wendepunkt gleich, im absteigenden Aste kleiner.

Ein Beispiel dieses Falles ist für stabiles System noch nicht mit Sicherheit nachgewiesen. Möglicherweise gehört hierher das Paar Baryumformiat-Bleiformiat (Fock[1]). Nimmt man an, dass diese beiden ternären Elektrolyte in der gemeinsamen Lösung gleich ionisiert seien, dann erhält man bei vollkommener Mischbarkeit eine ein Maximum aufweisende Löslichkeitskurve.

Im labilen Gleichgewicht liefert ein Beispiel für den vorliegenden Fall das System β-Naphtol-Naphtalin (Küster[2]). Die Kurve lässt lich nur bis wenig über das Maximum hinaus realisieren, weil dann plötzlich das labile Gleichgewicht einem stabilen Platz macht.

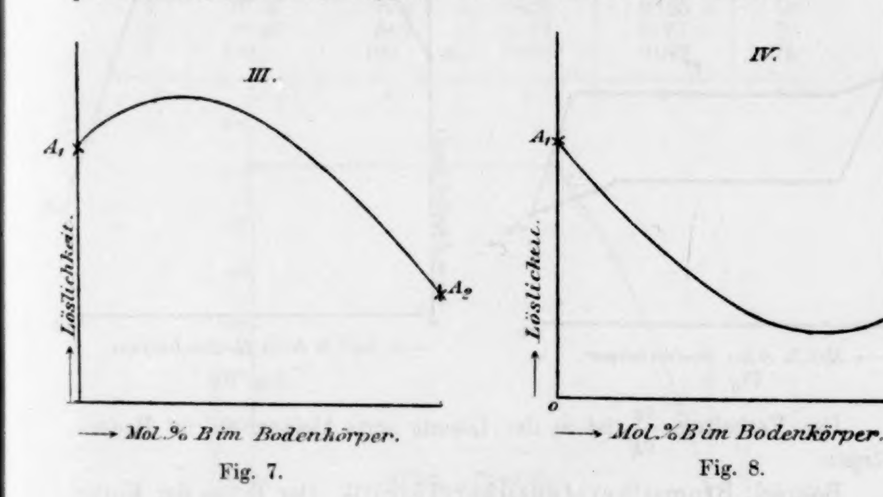


Fig. 7. Fig. 8.

IV. Fall.

Die Komponenten zeigen vollkommene Mischbarkeit; die Löslichkeitskurve weist ein Minimum auf. Das Verhältnis $\frac{c_B}{c_A}$ ist in der flüssigen Phase anfangs kleiner als in der festen, im Punkte der niedrigsten Löslichkeit gleich, um schliesslich grösser zu werden.

Ein Beispiel dieses Falles scheint noch nicht aufgefunden worden zu sein.

---

[1]) Zeitschr. f. Kristallogr. 28, 382 (1897). [2]) Diese Zeitschr. 17, 357 (1895).

V. Fall.

Die Mischbarkeit der Komponenten ist begrenzt. Die Löslichkeiten der Mischungen liegen zwischen denen der reinen Komponenten. In der Löslichkeitskurve tritt eine horizontale Strecke auf, die je nach dem Grade der Mischbarkeit verschiedene Ausdehnung haben kann. Wenn der Gehalt des Bodenkörpers an B zunimmt, so ist im Bereiche der horizontalen Strecke unveränderte Löslichkeit vorhanden, weil dann die beiden gesättigten Mischungen nebeneinander im Bodenkörper vorliegen (Phasengesetz). Bei weiterer Anreicherung von B im Bodenkörper wird allmählich durch Vermittlung der flüssigen Phase die gesättigte Lösung von B in A zu gunsten von A in B aufgezehrt. Je weitgehender die Mischbarkeit, desto kürzer ist die Strecke unveränderlicher Löslichkeit.

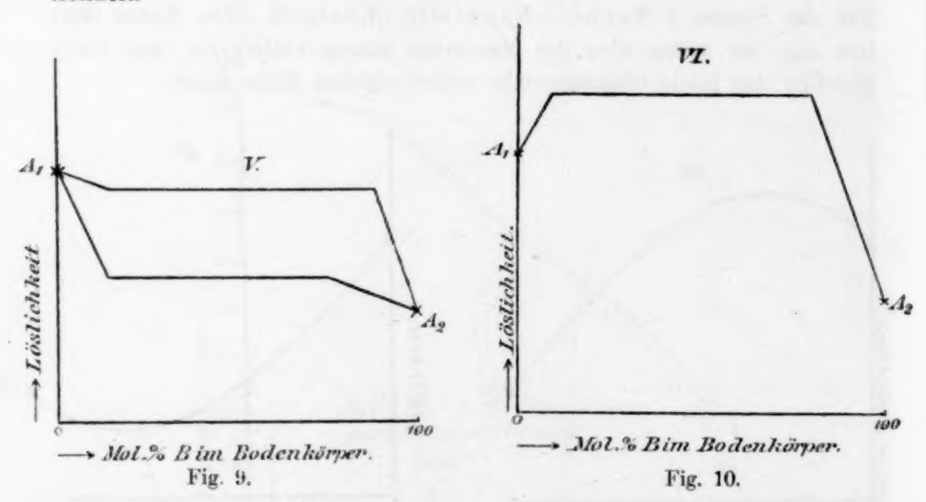


Fig. 9. Fig. 10.

Das Verhältnis $\frac{c_B}{c_A}$ ist in der Lösung stets kleiner, als im Bodenkörper.

Beispiel: Bromsilber-Jodsilber (Thiel[1]). Der Typus der Kurve ist der loc. cit. dargestellte, obwohl die frühern Löslichkeitswerte von denen der Tabelle 1 Seite 647 etwas abweichen, und ausserdem nur die nichtionisierten Anteile berücksichtigt werden dürfen.

VI. Fall.

Ebenfalls begrenzte Mischbarkeit. Die Löslichkeit der gesättigten Mischung ist grösser, als die von A. Die relativen Werte von $\frac{c_B}{c_A}$ sind nach dem vorausgegangenen ohne weiteres ersichtlich.

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **24**, 69 (1900).

Der Anteil jeder einzelnen Komponente an der Gesamtlöslichkeit muss natürlich kleiner sein, als die Löslichkeit der betreffenden Komponente in reinem Zustande.

Beispiel: Kaliumchlorat-Thalliumchlorat (Roozeboom[1])). Eine Zusammenstellung der interessierenden Werte enthält die Tabelle 5.

Zur graphischen Darstellung dient die Fig. 11.

Tabelle 5.

	Mol.-% $TlClO_3$		L	Lw	a
	im Bodenkörper	in Lösung	n	n	%
1	0	0	0·407	0·204	50
2	0·33	2·4	0·394	0·197	50
3	0·38	4·2	0·403	0·202	50
4	0·40	5·7	0·408	0·204	50
5	0·72	5·8	0·402	0·201	50
6	2·07	6·8	0·407	0·204	50
7	63·70	6·7	0·407	0·204	50
8	74·99	8·8	0·358	0·168	53
9	87·39	16·4	0·255	0·105	59
10	98·00	54·9	0·124	0·037	70
11	100	100	0·089	0·022	75
	1	2	3	4	5

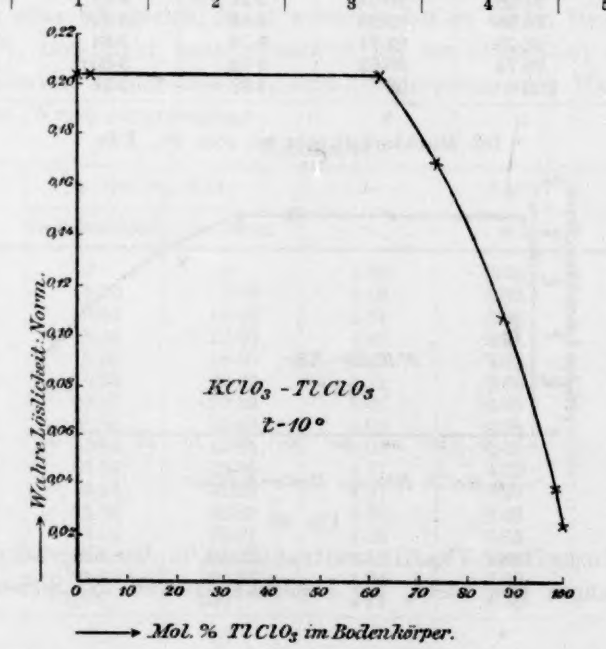


Fig. 11.

[1]) Diese Zeitschr. 8, 531 (1891).

Bei Betrachtung der Figur fällt sofort auf, dass das anfängliche Ansteigen der Löslichkeit, welches das Verhältnis der Werte von Spalte 1 und 2 in der Tabelle 5 verlangt, nicht zu beobachten ist. Vermutlich erfolgt nun der Anstieg so allmählich, dass diese Nuance in den Versuchsfehlern völlig verloren gegangen ist. Andernfalls hätten wir es hier wieder mit Pseudokrasie zu tun.

Ammoniumbromid-Kaliumbromid (Fock[1]).

Die Zahlenwerte gibt die Tabelle 6.

Zur graphischen Darstellung dient Fig. 12.

Tabelle 6.

	Mol.-% *KBr*		*L*	*Lw*	*a*
	im Bodenkörper	in Lösung	*n*	*n*	%
1	0	0	5·89	4·84	18
2*	1·47	23·53	6·42	5·32	17
3	30·00	29·73	6·28	5·19	17
4	60·55	31·39	6·21	5·14	17
5	67·47	35·97	6·08	5·02	18
6	72·02	38·31	5·75	4·72	18
7	82·80	52·16	5·59	4·57	18
8	91·58	70·37	5·26	4·28	19
9	96·98	89·23	4·86	3·92	19
10	98·73	94·71	4·76	3·84	19
11	99·74	98·62	4·72	3·80	19
12	100	100	4·69	3·78	19
	1	2	3	1	5

* Die Mischbarkeit geht bis etwa 2% *KBr*.

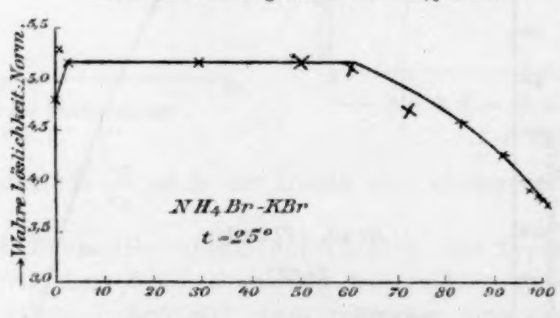


Fig. 12.

Kaliumnitrat-Thalliumnitrat (Fock[2]). Die mitgeteilten Zahlendaten genügen hier nicht, die Löslichkeitskurven mit Sicherheit festzulegen.

[1]) Zeitschr. f. Kristallogr. 28, 355 (1897).
[2]) Loc. cit. S. 363.

Nach der Angabe des Verfassers beanspruchen seine Analysenresultate keine absolute Genauigkeit, so dass auch von einer Wiedergabe der Tabelle abgesehen wird. Die Zugehörigkeit zu Fall VI ist jedoch ziemlich sicher.

Der dem Fall IV entsprechende Fall begrenzter Mischbarkeit (Minimum in der Löslichkeitskurve) ist theoretisch unmöglich, weil in den beiden Wendepunkten das Verhältnis $\frac{c_B}{c_A}$ in der Lösung gleich sein müsste und dabei grösser als das grössere und kleiner als das kleinere im Bodenkörper[1]).

Damit sind die möglichen prinzipiell verschiedenen Fälle der Löslichkeiten nicht streng isomorpher Mischungen erschöpft.

Durch Kombination verschiedener Typen lassen sich jedoch noch einige neue Kurvenbilder konstruieren, zu denen z. T. Beispiele gefunden sind.

Kombination von Fall III. mit Fall VI.

Beispiele: Kaliumbromid-Kaliumchlorid (Fock[2])). Bei der Zumischung von Kaliumchlorid zu Kaliumbromid steigt zunächst die Löslichkeit, bis Sättigung eingetreten ist (bei etwa $^1/_2$% KCl), bleibt dann bis etwa 8% gleich, steigt weiterhin bis zu einem Maximum bei etwa 40% und sinkt dann allmählich bis zur Löslichkeit des reinen Kaliumchlorids. In der Tabelle 7 sind die entsprechenden Werte in der bekannten Weise eingetragen.

Tabelle 7.

	Mol.-% KCl		L	Lw	α
	im Bodenkörper	in Lösung	n	n	%
1	0	0	4·69	3·76	20
2	0·30	2·06	4·73	3·80	20
3	0·50	13·46	4·84	3·90	19
4	8·23	12·86	4·85	3·91	19
5	10·68	18·95	4·90	3·95	19
6	15·68	22·49	4·93	3·98	19
7	27·97	29·82	5·00	4·05	19
8	33·66	36·48	5·02	4·06	19
9	51·85	42·95	5·00	4·05	19
10	63·51	45·06	4·97	4·02	19
11	73·57	51·63	4·87	3·93	19
12	82·29	60·30	4·76	3·83	20
13	88·04	74·01	4·55	3·64	20
14	96·98	85·22	4·31	3·43	21
15	99·37	97·26	4·24	3·36	21
16	100	100	4·17	3·30	21
	1	2	3	4	5

[1]) Vergl. Roozeboom, Diese Zeitschr. 8, 529 (1891).

[2]) Zeitschr. f. Kristallogr. 28, 358 (1897).

Die Löslichkeitskurve ist in Fig. 13 dargestellt.

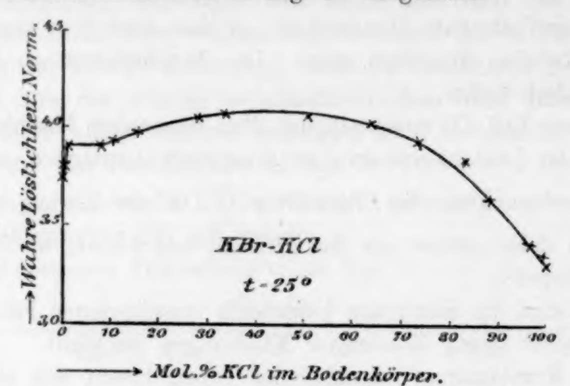


Fig. 13.

Hierher gehört ferner scheinbar das Paar Ammoniumchlorid-Kaliumchlorid (Fock[1])), wie aus der Löslichkeitskurve (die, weil nicht ganz sicher, nicht ausgezogen ist) ersichtlich ist (Fig. 14).

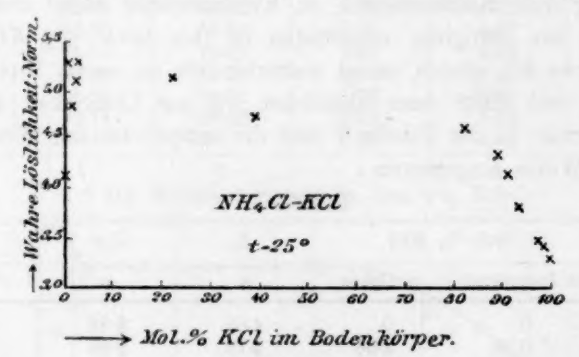


Fig. 14.

Vergleicht man jedoch, wie oben mehrfach geschehen, die Werte der zugehörigen Tabelle 8, so vermisst man die erwartete Übereinstimmung.

Es handelt sich also auch bei diesem Paare anscheinend um Pseudokrasie.

Eine neue Anzahl möglicher Fälle ergibt sich nun bei Anwendung derselben Gesichtspunkte auf Gemische isodimorpher Stoffe.

Auch hier sind neben dem idealen Grenzfall Übergangsfälle zu unterscheiden.

[1]) Zeitschr. f. Kristallogr. 28, 351 (1897).

Tabelle 8.

	Mol.-% KCl		L	L_W	α
	im Bodenkörper	in Lösung	n	n	%
1	0	0	5·11	4·14	19
2	0·67	6·55	6·41	5·32	17
3	1·15	12·04	5·92	4·87	18
4	2·21	17·86	6·18	5·11	17
5	2·49	20·90	6·38	5·30	17
6	23·12	26·52	6·22	5·15	17
7	39·80	26·51	5·91	4·77	19
8	82·14	36·44	5·80	4·76	18
9	89·47	48·37	5·33	4·34	19
10	91·10	53·41	5 13	4·16	19
11	93·82	65·74	4·79	3·86	19
12	97·89	84·96	4·40	3·50	20
13	98·79	90·59	4·35	3·45	21
14	100	100	4·17	3·31	21
	1	2	3	4	5

Isodimorphie ist aufzufassen als Isomorphie der einen Modifikation jeder der beiden Komponenten mit einer zweiten (löslicheren oder weniger löslichen) Modifikation der andern.

Der Grenzfall wird also dann vorliegen, wenn die Komponente mit der zweiten Modifikation der andern ideal isomorph ist. Alle andern Fälle ergeben sich aus Anwendungen der vorher für isomorphe Mischungen betrachteten Fälle auf jedes dieser Mischungspaare.

Zeigen beide Paare denselben Typus, so ergeben sich für Isodimorphie sechs Fälle, einschliesslich des Grenzfalles. Indem nun jeder Typus mit jedem andern kombiniert wird, sind noch weitere 15 Fälle möglich, die aber, als prinzipiell nicht verschieden, übergangen werden sollen.

VII. Fall.

Idealer Grenzfall für beide Mischungspaare.

Die ausgezogenen Kurven stellen die Mischungen der leichter löslichen Komponente mit der andern Modifikation der schwerer löslichen, die gestrichelten die der schwerer löslichen Komponente mit der andern Modifikation der leichter löslichen dar.

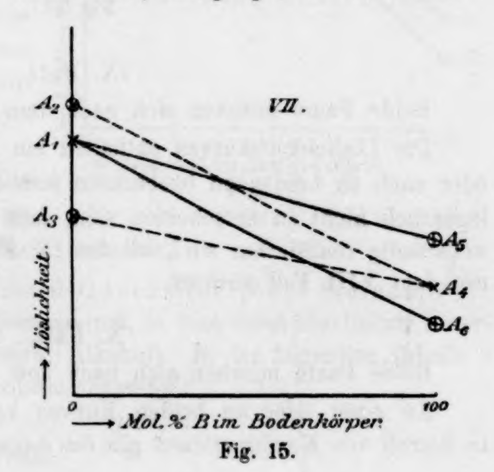


Fig. 15.

VIII. Fall.

Beide Mischungspaare bilden Mischungen nach dem II. Falle.

Da bei beiden Paaren vollkommene Mischbarkeit vorhanden sein soll, so können unter Umständen beide vollständigen Mischungsreihen beobachtet werden. In der Regel wird diejenige Mischung entstehen, bezw. nach endgültiger Erreichung des Gleichgewichts übrig geblieben sein, welche dem stabilen Gleichgewicht entspricht, also von zwei möglichen die schwerer lösliche.

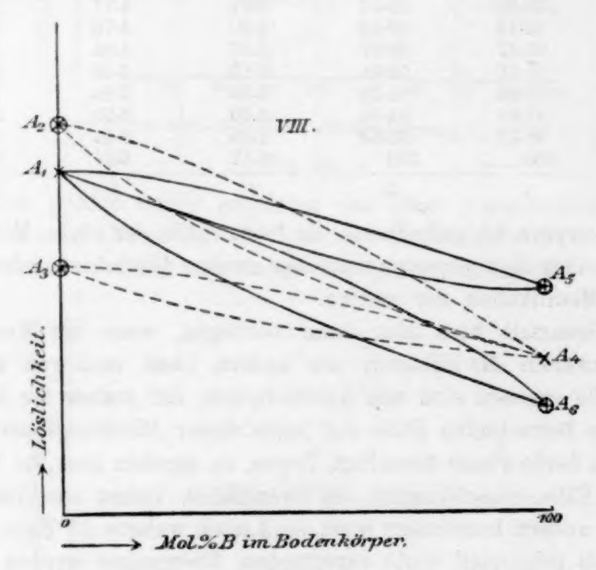


Fig. 16.

IX. Fall.

Beide Paare mischen sich nach dem III. Fall.

Die Löslichkeitskurven enthalten ein Maximum, welches an einer oder auch an beiden zu beobachten sein kann. Es wird demnach gelegentlich nicht zu entscheiden sein, falls nicht beide Mischungsreihen vollständig realisierbar sind, ob der IX. Fall rein oder in Kombination mit dem VIII. Fall vorliegt.

X. Fall.

Beide Paare mischen sich nach dem IV. Fall.

An einer oder an beiden Kurven kann ein Minimum auftreten. In Betreff von Kombinationen gilt das beim vorhergehenden Fall Gesagte.

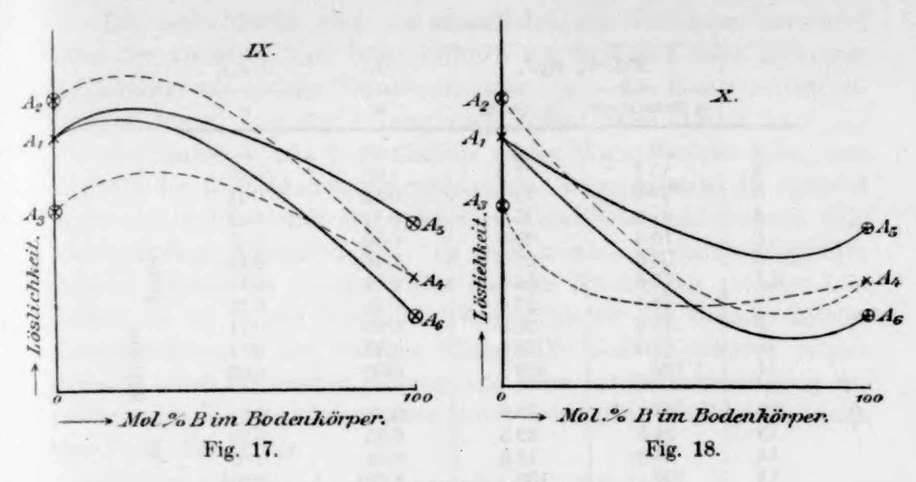


Fig. 17. Fig. 18.

X. Fall.

Beide Paare mischen sich nur unvollkommen, und zwar halten sich beiderseits die Löslichkeiten zwischen denen der Komponenten.

Es liegt also bei beiden Paaren Fall V. vor.

Je nach der Lage der beiden Löslichkeitskurven können Figuren mit zwei absteigenden Ästen und einem horizontalen Teil oder mit drei absteigenden Ästen und zwei horizontalen Teilen resultieren. Im letztern Falle liessen sich also nicht weniger als vier Knicke beobachten, ohne dass an Verbindungen zu denken wäre.

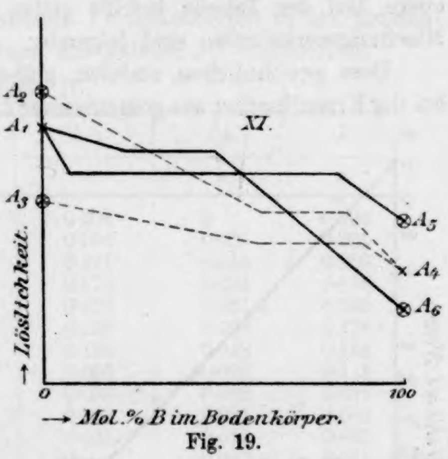


Fig. 19.

Hierher scheinen zwei Fälle zu gehören, die Elektrolyte in nichtionisierenden Lösungsmitteln betreffen.

Beispiele: Quecksilberbromid-Quecksilberjodid (Reinders[1])).

Das nichtionisierende Lösungsmittel, in dem diese Elektrolyte untersucht wurden, war Aceton (bezw. Alkohol). In der folgenden Tabelle 9 sind die gefundenen Werte zusammengestellt.

---

[1]) Diese Zeitschr. **32**, 494 (1900).

Tabelle 9.

	Mol.-% HgJ_2		L	L_{HgJ_2}	
	im Bodenkörper	in Lösung	n	n	
1	0	0	1·11	—	
2	15·7	7·3	1·00	0·07	
3	29·9	13·5	0·82	0·11	
4	37·2	16·4	0·71	0·12	
5	55·4	23·8	0·53	0·13	↑
6	66·0	27·8	0·46	0·13	gelbe
7	76·6	34·5	0·34	0·12	
8	78·3	37·0	0·31	0·12	
9	79·4	38·6	0·28	0·11	Kristalle
10	81·9	38·9	0·27	0·11	
11	100	100	0·05	0·05	
12	94·1	38·6	0·28	0·11	
13	94·5	39·3	0·25	0·10	rote
14	96·0	42·5	0·22	0·09	
15	100	100	0·035	0·035	↓
	1	2	3	4	

Spalte 1—3 haben die bekannte Bedeutung. In Spalte 4 ist die Löslichkeit der Quecksilberjodids aus den Mischungen eingetragen. Der obere Teil der Tabelle betrifft gelbe, der untere rote Kristalle. Die Mischungsverhältnisse sind folgende:

Dem gewöhnlichen, stabilen, gelben Quecksilberbromid mischt sich bei der Kristallisation aus gemeinsamer Lösung gelbes, metastabiles Quecksilberjodid bei bis zu sehr beträchtlichen Konzentrationen.

Umgekehrt mischt sich dem roten, stabilen Quecksilberjodid bis zu einem gewissen Grade das damit isomorphe, an sich unbekannte, metastabile, rote Quecksilberbromid bei. So entstehen entweder rote oder gelbe Mischkristalle, und in einem kleinen Intervall kommen beide nebeneinander vor. Es wurde auch beobachtet, dass sich zunächst die metastabile Form abschied, die später durch Umwandlung in die stabile verschwand.

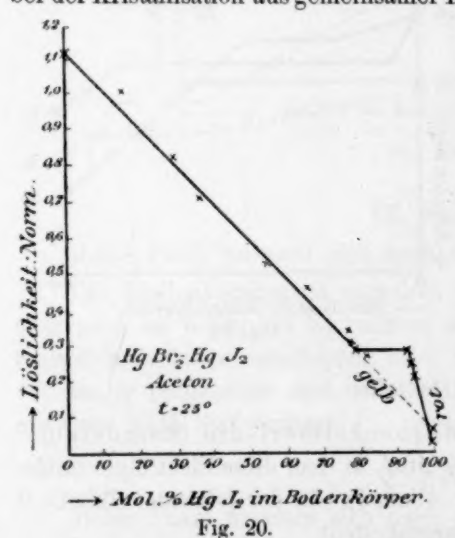


Fig. 20.

Am besten lassen sich diese Verhältnisse bei graphischer Darstellung übersehen. Dazu dient Fig. 20.

Die Löslichkeiten sind aus den Daten des Verfassers berechnet unter der Annahme, dass beim Auflösen der fraglichen Salze in Aceton die Lösung das gleiche Volum einnimmt, wie die Komponenten zusammen, ferner, dass das Volumgewicht beider Salze etwa 6 ist.

Die Spalten 1 und 2 der Tabelle zeigen Werte, welche völlig dem Verlaufe der Löslichkeitskurve entsprechen. Dagegen weist die Spalte 4 Werte auf, welche unter den gemachten Voraussetzungen (siehe S. 642) schlechterdings unmöglich sind. Es zeigt nämlich in dem vorliegenden stabilen System das Jodquecksilber aus den Mischungen grössere Löslichkeit als in reinem Zustande. Vermutlich ist die Ursache hierfür Komplexbildung in der flüssigen Phase. Die Löslichkeitskurve ist also nur eine scheinbar hierher gehörige und kann bei Berücksichtigung der vorliegenden Komplikationen ganz anders verlaufen. Es liegt also auch hier Pseudokrasie vor.

s-Trichlorphenol-s-tribromphenol (Würfel[1])).

So wie beim Quecksilberbromid und -jodid die beiden isodimorphen Mischungsreihen äusserlich an der verschiedenen Farbe der Kristalle kenntlich sind, zeigen die von diesem Körperpaare gebildeten Mischungsreihen eine dem Auge sofort auffallende Verschiedenheit in der Kristallform. Interessante Verhältnisse lässt die Tabelle 10 überblicken.

Tabelle 10.

	Mol.-% $C_6H_2Br_3O$		L_{Cl}	L_{Br}	L
	im Bodenkörper	in Lösung	n	n	n
1	0	0	0·204	0	0·204
2	4·49	3·59	0·194	0·007	0·201
3	10·13	7·58	0·191	0·016	0·206
4	16·28	12·15	0·172	0·024	0·196
5	62·44	13·07	0·204	0·031	0·235
6	69·88	15·86	0·150	0·028	0·178
7	72·07	17·52	0·130	0·028	0·158
8	81·76	19·01	0·096	0·023	0·118
9	84·66	24·05	0·069	0·022	0·091
10	87·53	32·46	0·043	0·021	0·063
11	93·62	47·87	0·021	0·019	0·040
12	100	100	0	0·019	0·019
	1	2	3	4	5

Die Anordnung der Zahlenwerte ist ganz wie in Tabelle 4. Versuch 1—4 betreffen Mischungen der gewöhnlichen Chlorverbindung mit der leichter löslichen Modifikation der Bromverbindung. Die Werte der Teillöslichkeiten (Spalte 3 und 4) bilden nichts Auffallendes.

[1]) Beiträge zur Molekulargewichtsbestimmung an kristallisierten Substanzen. Marburg 1896.

Die Mischungen der gewöhnlichen (schwerer löslichen) Bromverbindung mit der leichter löslichen Modifikation der Chlorverbindung (Vers. 5—12) sind bis in das labile Gebiet hinein verfolgt, wie leicht aus der Löslichkeitskurve zu ersehen ist.

Die Werte der Spalte 4 bei den letztgenannten Mischungen zeigen, dass hier Pseudokrasie vorliegt, und zwar nur partielle (nur bei der einen Mischungsreihe).

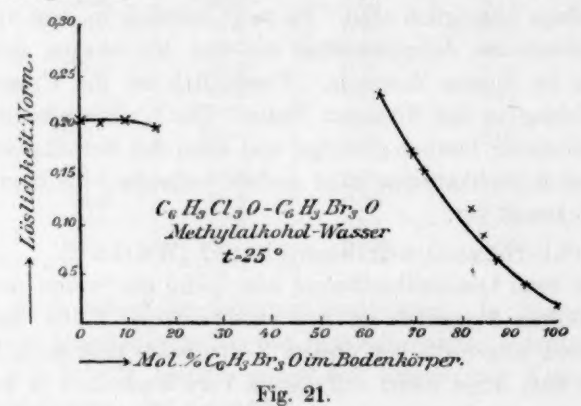


Fig. 21.

XII. Fall.

Beide Paare bilden Mischungsreihen nach Fall VI, es zeigen also die Mischungen bei unvollständiger Mischbarkeit maximale Löslichkeit.

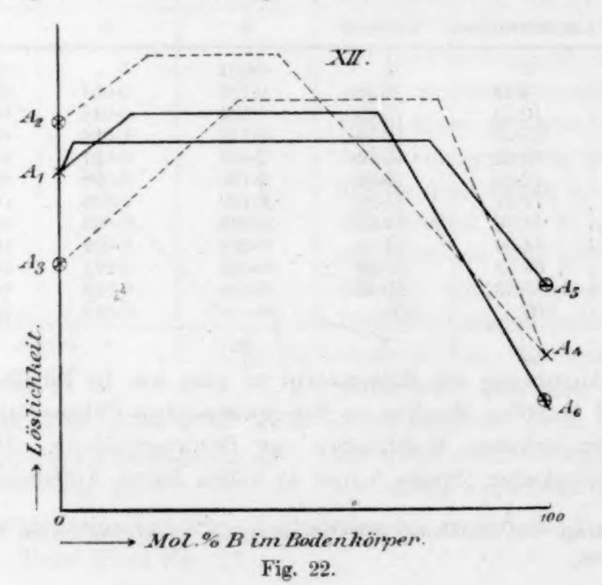


Fig. 22.

Beispiel: Rhodansilber-Bromsilber (Küster Thiel[1]).

Bezüglich der Zahlenwerte wird auf Tabelle 1 hingewiesen. Die Form der Löslichkeitskurve ist loc. cit. dargestellt. Der ansteigende Ast stellt eine Mischung der kristallisierten Modifikation des Rhodansilbers mit gleich kristallisiertem (sonst unbekanntem) Bromsilber, der absteigende Ast eine Mischung von amorphem Bromsilber mit amorphem Rhodansilber dar.

Diesen 12 Fällen sind nun noch 2 Grenzfälle hinzuzufügen.

XIII. Fall.

Grenzfall der festen Lösung. Auf Lösungen geringer Konzentration lassen sich die für flüssige Lösungen geltenden Gesetzmässigkeiten anwenden. Die so erhaltenen Löslichkeiten liegen auf der geraden Verbindungslinie der Löslichkeitsprodukte von A und B. Der Verlauf der Löslichkeitskurve in Gebieten höherer Konzentration ist nicht abzusehen.

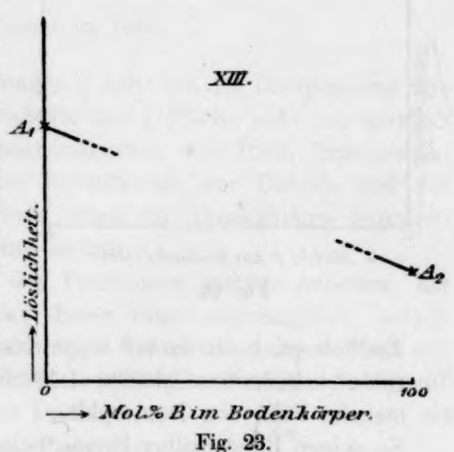


Fig. 23.

XIV. Fall.

Es ist dies der Grenzfall zweier Stoffe, die sich gegenseitig überhaupt nicht mischen oder lösen. Steht eine flüssige Phase mit einem Gemenge zweier solcher Stoffe in Berührung, ist deren Löslichkeit auch so gering, dass die gesättigte Lösung des einen sich praktisch wie reines Lösungsmittel dem andern gegenüber verhält, und beeinflussen sich die Komponenten auch in anderer Weise nicht in ihrer Löslichkeit (Nichtelektrolyte, beliebige Elektrolyte in nichtionisierenden Lösungsmitteln), so wird die flüssige Phase mit beiden gesättigt sein, also die Löslichkeit von A, vermehrt um die von B, auftreten (A_3 in Fig. 24); verschwindet die leichter lösliche Komponente allmählich aus dem Bodenkörper, so ändert sich an der Konzentration der flüssigen Phase nichts, solange als überhaupt noch eine Spur von A im Bodenkörper vorhanden ist. Ist dies nicht mehr der Fall, so stehen alle Lösungen mit den

[1] Zeitschr. f. anorg. Chemie **33**, 120 (1902).

Konzentrationen A_4 bis A_2 mit dem Bodenkörper, der jetzt reines B enthält, im Gleichgewicht.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei gleichionigen Elektrolyten in ionisierenden Lösungsmitteln, falls nur die Löslichkeit der betreffenden Stoffe so klein ist, dass sie praktisch vollständig ionisiert sind, und die Löslichkeit von B gegen A praktisch verschwindet. Solange der leichter lösliche Stoff A noch im Bodenkörper vorhanden ist, kann praktisch nur dessen Löslichkeit beobachtet werden (auf der ganzen Strecke von A_1 bis A_5). Verschwindet er ganz aus dem Bodenkörper, so können beim Gleichgewichte der Lösung mit dem reinen B Konzentrationen von A_5 bis A_2 beobachtet werden.

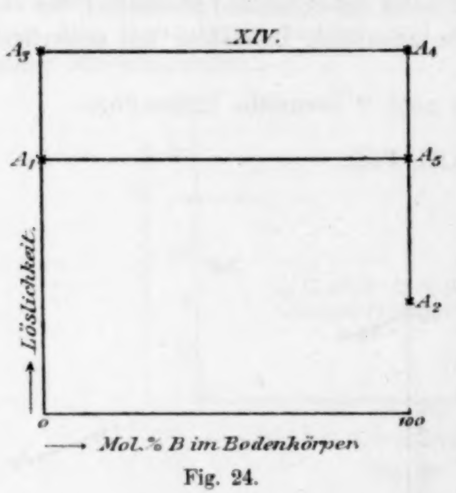


Fig. 24.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, dass gewisse Fälle von Isodimorphie vollkommen gleiche Löslichkeitsdiagramme geben können, wie manche Fälle von Isomorphie.

So zeigen Rhodansilber-Bromsilbermischungen, die dem Typus XII angehören, ganz dasselbe Bild, wie Fall VI. Es können also Fälle von Isodimorphie, wenn lediglich die Löslichkeitskurve betrachtet wird, Isomorphie vortäuschen.

Clausthal, Chemisches Institut der Bergakademie,
November 1902.

Einige Bemerkungen über Dampfdrucke ternärer Gemische.

Von

F. A. H. Schreinemakers.

(Mit 4 Figuren im Text.)

In einigen frühern Abhandlungen[1]) habe ich die Dampfdrucke ternärer Gemische besprochen. Mit Hilfe der ζ-Fläche habe ich nämlich die Verdampfungs- und Kondensationskurven mit ihren Erzeugungslinien, die Destillationskurven des Rückstandes, der Dämpfe und des Destillats u. s. w. abgeleitet, sowohl wenn die Flüssigkeiten homogen bleiben, als wenn Schichtenbildung auftritt.

Im Januar 1900, also vor der Publikation meiner Arbeiten, hat Ostwald schon die Untersuchung dieser Frage angefangen[2]), jedoch von einem ganz andern Standpunkt; auch hat er sich hauptsächlich auf die Erscheinungen beschränkt, welche bei der Destillation auftreten.

Von dem ganzen Büschel der Destillationskurven, wie ich diese abgeleitet habe, hat Ostwald hauptsächlich eine untersucht, nämlich diejenige, welche in Fig. 1 von A nach M geht. Diese Figur 1 ist eine neue Abbildung der Figur 8 meiner Abhandlung: Diese Zeitschrift **36**, 425 (1902). (Für andere Destillationskurven siehe loc. cit. Fig. 3, 6 und 10.)

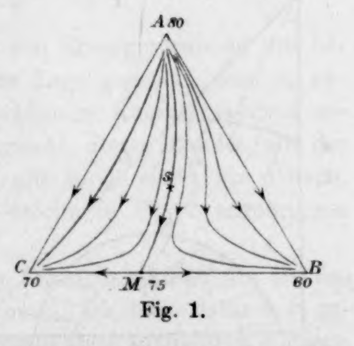


Fig. 1.

In Fig. 1 habe ich die Kurve AM gekrümmt gezeichnet; Ostwald (loc. cit.) meint jedoch, dass diese eine geradlinige unüberschreitbare Linie ist.

Nach dem Erscheinen von Ostwalds Arbeit und vor der Publikation meiner Abhandlungen habe ich Ostwald brieflich mitgeteilt, dass ich seiner Meinung nicht beistimmen könnte, und meinte, dass seine

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 257. 413. 710; **37**, 129; **38**, 227 (1901).

[2]) Abhandl. der K. sächs. Ges. d. Wiss. **25**, 413—453 (Januar 1900).

geradlinige unüberschreitbare Linie und alle hieraus abgeleiteten Folgerungen hinwegfallen müssten.

Da wir jedoch nicht zur Übereinstimmung gekommen waren, so habe ich bei der Publikation meiner Arbeit die Untersuchung Ostwalds[1]) nicht erwähnt, weil ich in der „Zeitschrift" nicht gegen ihn polemisieren wollte.

Durch die Wiederholung seiner Darstellung in seinem Lehrbuch der allgemeinen Chemie sehe ich mich jedoch veranlasst, hierauf zurück zu kommen. Ostwald sagt nämlich (loc. cit. Seite 1012):

„Schreinemakers zeichnet alle derartigen Linien (nämlich wie *AM* Fig. 1) gekrümmt. Ich habe inzwischen in meinen Überlegungen noch keinen Fehler finden können und muss sie daher als Gerade ansehen."

Da ich noch immer meiner Meinung bin, so will ich im folgenden dafür einige Gründe anführen.

Erst will ich jedoch die Bedeutung dieser Frage näher angeben. Wenn ich im folgenden auch nur allein die Kurve *AM* der Fig. 1 betrachte, so gelten jedoch ähnliche Betrachtungen für die übereinstimmenden Kurven aller andern Figuren.

Auch muss ich noch hinzufügen, dass, wenn auch die Kurve *AM* eine Gerade wäre, meine Schlüsse dadurch nicht abgeändert werden. Allein man würde aus der Geradlinigkeit noch andere Folgerungen ableiten können, wie Ostwald es dann auch (loc. cit.) getan hat. Wenn die Destillationskurve *AM* jedoch nicht geradlinig, sondern gekrümmt ist, so fallen natürlich die durch Ostwald auf diese Voraussetzung begründeten abgeleiteten Folgerungen fort.

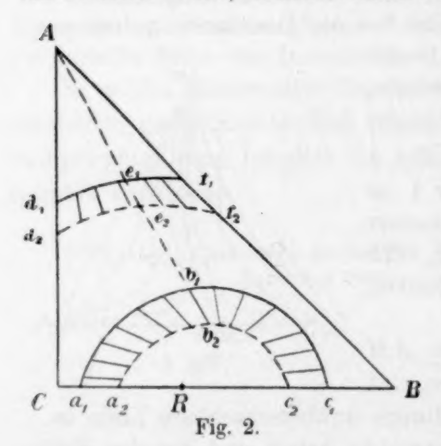


Fig. 2.

Betrachten wir Fig. 2. Statt eines gleichseitigen Dreiecks habe ich ein gleichschenkliges rechtwinkliges genommen. Eine prinzipielle Änderung hat dieses nicht zur Folge, und die Darstellung ist dieselbe, die van der Waals in seiner Arbeit über die Dampfdrucke ternärer Gemische gewählt hat[2]), von welcher Arbeit ich im folgenden einige Re-

[1]) Abhandl. der K. sächs. Ges. der Wiss. **25**, 413 (Januar 1900).

[2]) Königl. Akad. Amsterdam **10**, 544. 665. 862; **11**, 88. 224.

sultate und Ableitungen brauchen werde. In Fig. 2 habe ich zwei heterogene Bänder mit ihren Erzeugungslinien gezeichnet. Kurve $a_1 b_1 c_1$ ist eine Verdampfungs- und $a_2 b_2 c_2$ die entsprechende Kondensationskurve; ebenso ist $d_1 f_1 e_1$ eine Verdampfungs- und $d_2 f_2 e_2$ die entsprechende Kondensationskurve; letztere entsprechen natürlich einem andern Druck als die beiden ersten.

Betrachten wir jetzt die Rückstandskurven. Wie ich früher abgeleitet habe, wird jede Erzeugende in dem Flüssigkeitspunkt die durch diesen Punkt gehende Rückstandskurve berühren. Denken wir uns z. B. eine Rückstandskurve, welche durch b_1 geht; die Gerade $b_1 b_2$ wird dann in b_1 die Rückstandskurve berühren. Ebenso wird die z. B. durch e_1 gehende Rückstandskurve in e_1 die Erzeugungslinie $e_1 e_2$ als Tangente haben.

Die Richtung der Rückstandskurve wird also in jedem Punkt durch die Lage der Erzeugungslinien bestimmt. Denkt man sich z. B. von R aus die verschiedenen Rückstandskurven gezeichnet; in den Punkten, wo sie die Verdampfungskurven $a_1 b_1 c_1$ schneiden, werden sie also eine solche Lage haben, dass jede ihre entsprechende Erzeugungslinie berührt, und wo sie $d_1 e_1 f_1$ schneiden, da müssen sie eine derartige Richtung haben, dass die Erzeugungslinien Tangenten sind.

Hieraus folgt auch, wie ich früher schon abgeleitet habe, dass die Differentialgleichung der Rückstandskurven:

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{y_1 - y_2}{x_1 - x_2} \qquad (1)$$

ist[1]).

Wie man aus Fig. 2 sieht, habe ich den Erzeugungslinien des heterogenen Bandes $a_1 b_1 c_1 c_2 b_2 a_2$ eine solche Lage gegeben, dass es unmöglich ist, zwischen R und A eine geradlinige Rückstandskurve anzubringen. Dazu müsste ja eine Erzeugende dieses Bandes mit der Geraden AR zusammenfallen, und dies gilt nicht allein für dieses, sondern auch für alle andern Bänder, welche in Fig. 2 anzubringen wären.

Nun ist es natürlich, dass von allen Erzeugungslinien des Bandes $a_1 b_1 c_1 c_2 b_2 a_2$ eine durch Punkt A gehen muss; ich habe dafür $b_1 b_2$ gewählt; es wäre jedoch wohl ganz zufällig, wenn diese auch durch R ginge.

Noch zufälliger würde es wohl sein, wenn in allen andern Bändern eine solche Erzeugungslinie aufträte, und dieses sollte doch nach Ostwald der Fall sein, wenn zwischen R und A sich eine geradlinige Rückstandskurve ausstrecken würde.

---

[1]) Wie hieraus die Gleichung der Rückstandskurven zu erhalten ist, siehe: van der Waals, loc. cit.

Denken wir uns erst noch einmal, auf welche Weise ich früher die Verdampfungs- und Kondensationskurven mit ihren Erzeugungslinien abgeleitet habe. Oberhalb des Dreiecks der Fig. 2 denke man sich die beiden Mäntel der ζ-Fläche ausgebreitet. Wählen wir weiter als Druck denjenigen, wofür das heterogene Band $a_1 b_1 c_1 c_2 b_2 a_2$ gezeichnet ist. Die Projektion der Schnittkurve beider Mäntel liegt dann zwischen den Kurven $a_1 b_1 c_1$ und $a_2 b_2 c_2$. Bringen wir jetzt Doppelberührungsebenen an, und lassen wir diese den beiden Mänteln entlang rollen, so dass sie immer Doppelberührungsebene bleibt. Auf jedem Mantel entsteht dann eine Spur der Berührungspunkte. Projizieren wir beide Spuren auf die Ebene des Dreiecks, so bildet die Projektion der Spur des Dampfmantels die Kondensationskurve $a_2 b_2 c_2$; diejenige der Spur des Flüssigkeitsmantels bildet die Verdampfungskurve $a_1 b_1 c_1$. Projiziert man die Geraden, welche die Berührungspunkte des Dampfmantels mit den entsprechenden des Flüssigkeitsmantels vereinen, so erhält man die Erzeugungslinien, von welchen in der Figur einige gezeichnet sind.

Welchen Grund hat man jetzt, um anzunehmen, dass eine dieser Erzeugungslinien mit der Geraden AR zusammenfallen wird? Und wenn das für den betrachteten Druck zufälligerweise der Fall war, würde dieses dann auch noch bei allen andern Drucken so sein, wobei natürlich die beiden Mäntel ihre Lage und Form ändern?

Denken wir uns einmal, dass eine der Erzeugungslinien, z. B. $b_1 b_2$, mit der Geraden AR zusammenfiele. Sei b_1 die Projektion des Punktes b_1' des Flüssigkeitsmantels; b_2 diejenige des Punktes b_2' des Dampfmantels. Die Gerade $b_1' b_2'$, also die Gerade, welche die zwei Berührungspunkte einer Doppelberührungsebene vereint, liegt, unserer Voraussetzung gemäss, in einer durch AR gehenden Ebene, senkrecht auf der Ebene des Dreiecks. Ich nenne diese Ebene im folgenden die Ebene AR.

Wir werden jetzt das ternäre Gemisch ABC ändern, wir werden nämlich die Komponente A durch eine andere A' ersetzen. Was die Art der neuen Komponente A' betrifft, so setze ich nur voraus, dass diese eine solche ist, dass in den zwei neuen binären Gemischen CA' und BA' weder Maximum-, noch Minimumdruck auftritt, wie dieses auch in Fig. 2 für die beiden binären Gemische CA und BA angenommen ist.

Wie leicht einzusehen, werden sehr viele Stoffe dieser Voraussetzung genügen, so dass man A durch sehr viele andere ersetzen kann. Eine solche Ersetzung hat natürlich Einfluss auf die Lage und Form

der beiden Mäntel. Da das binäre Gemisch BC nicht geändert ist, so werden (wir halten den Druck konstant) der Punkt R, die Gerade RA und die Ebene RA ihre Lage behalten. Dasselbe ist natürlich auch der Fall mit den beiden ζ-Kurven, in welcher die beiden Mäntel der ζ-Fläche auf der Grenzebene BC enden. Anders ist es jedoch mit Punkten der beiden Mäntel im Innern des dreiseitigen Prismas. Betrachten wir z. B. die Flüssigkeit b_1. Diese besteht aus $1-x_1-y_1$ Mol. C, x_1 Mol. B und y_1 Mol. A. Wenn wir A durch A' ersetzen, so wird die Zusammensetzung angegeben durch:

$$1-x_1-y_1 \text{ Mol } C, \quad x_1 \text{ Mol } B \text{ und } y_1 \text{ Mol } A'.$$

Nun ist die ζ-Fläche einer Flüssigkeit nicht allein eine Funktion von x_1 und y_1, sondern es treten hierin auch noch Grössen auf, welche von der Art der Komponenten abhängig sind, und deren Bestimmung die Kenntnis der Zustandsgleichung van der Waals mit ihren Konstanten erfordert.

Die beiden Mäntel der ζ-Fläche werden im allgemeinen ihre Lage also ändern; der eine etwas mehr, der andere etwas weniger.

Bringen wir nun wieder Doppelberührungsebenen an; wird dann wieder eine der Erzeugungslinien in die Ebene RA fallen? Und wird dieses auch der Fall sein jedesmal wenn A durch einen der andern möglichen Körper ersetzt wird? Wird dieses auch noch der Fall bleiben bei allen andern möglichen Drucken?

Eine bessere Einsicht in diese Frage bekommt man auf folgende Weise.

Unter allen Erzeugungslinien des heterogenen Bandes $a_1 b_1 c_1 c_2 b_2 a_2$ hat man natürlich eine, welche, wenn sie verlängert wird, durch Punkt A geht. Es ist diese $b_1 b_2$. Ändert man den Druck ein wenig, so wird das heterogene Band sich auch ein wenig verschieben. In diesem neuen Band tritt wieder eine durch A gehende Erzeugungslinie auf, welche ich $b_1' b_2'$ nenne. Punkt b_1' wird also in der Nähe von b_1 und b_2' in der Nähe von b_2 liegen. Diese neue Erzeugende $b_1' b_2'$ wird also in der Nähe von $b_1 b_2$ liegen, z. B. an der rechten Seite; sie braucht nicht mit der Geraden $A b_1 b_2$ zusammenzufallen.

Ändert man den Druck noch ein wenig, so tritt mit dem neuen Band eine neue durch A gehende Erzeugungslinie $b_1'' b_2''$ auf, u. s. w. Man hat also eine ganze Reihe Flüssigkeiten $(b_1 b_1' b_1'' \ldots)$, welche die Eigenschaft haben, dass ihre Erzeugungslinien durch Punkt A gehen. Die entsprechenden Dämpfe $(b_2 b_2' b_2'' \ldots)$ haben natürlich dieselbe Eigenschaft.

Fragen wir uns jetzt: welches ist der geometrische Ort aller Punkte, deren Erzeugungslinien durch A gehen? oder was dasselbe ist: welches sind die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten oder Dämpfe, deren Erzeugungslinien durch A gehen?

Nach Ostwald muss dieser geometrische Ort die Gerade AR sein; die Zusammensetzung der Flüssigkeiten muss also durch die Punkte der Geraden AR angegeben werden. Betrachten wir, um diese Frage zu lösen, die Fig. 2. Bringen wir durch b_1 eine der X-Achse (Seite BC) parallele Gerade. Diese wird durch Punkt b_1 in zwei Teile geteilt, deren Verhältnis $\frac{x_1}{1-x_1-y_1}$ ist. Für das Verhältnis der beiden Stücke, in welche eine durch b_2 gehende, der X-Achse parallele Gerade geteilt wird, findet man $\frac{x_2}{1-x_2-y_2}$. Da die Gerade $b_1 b_2$ durch Punkt A geht, so folgt:

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1} = \frac{x_2}{1-x_2-y_2}. \tag{2}$$

Diese Gleichung bestimmt die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten und Dämpfe, welche wir suchen.

Da jedoch Flüssigkeit und Dampf miteinander im Gleichgewicht sind, so kommen noch, wie früher abgeleitet, die folgenden Gleichungen hinzu:

$$\left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_1 = \left(\frac{\partial\zeta}{\partial x}\right)_2 \qquad \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_2$$
$$\left(\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_1 = \left(\zeta - x\frac{\partial\zeta}{\partial x} - y\frac{\partial\zeta}{\partial y}\right)_2. \tag{3}$$

Setzen wir jetzt:

$$\zeta = RT[x\log x + y\log y + (1-x-y)\log(1-x-y) + \mu], \tag{4}$$

worin:

$$\mu = \frac{1}{RT}\int_0^p v\,dp, \tag{5}$$

so finden wir mit van der Waals (loc. cit. Seite 92):

$$\left.\begin{aligned}
\frac{\partial\zeta}{\partial x} &= RT\left[\log\frac{x}{1-x-y} + \mu_x'\right],\\
\frac{\partial\zeta}{\partial y} &= RT\left[\log\frac{y}{1-x-y} + \mu_y'\right],\\
\frac{\partial^2\zeta}{\partial x^2} &= RT\left[\frac{1-y}{x(1-x-y)} + \mu_x''\right],\\
\frac{\partial^2\zeta}{\partial y^2} &= RT\left[\frac{1-x}{y(1-x-y)} + \mu_y''\right],\\
\frac{\partial^2\zeta}{\partial x\,\partial y} &= RT\left[\frac{1}{1-x-y} + \mu_{xy}''\right],
\end{aligned}\right\} \tag{6}$$

worin zur Abkürzung:

$$\frac{\partial\mu}{\partial x}=\mu_x', \quad \frac{\partial\mu}{\partial y}=\mu_y', \quad \frac{\partial^2\mu}{\partial x^2}=\mu_x'', \quad \frac{\partial^2\mu}{\partial y^2}=\mu_y''', \quad \frac{\partial^2\mu}{\partial x\,\partial y}=\mu_{xy}''.$$

gesetzt wird.

Substituiert man in (3) die Werte von $\frac{\partial\zeta}{\partial x}$ und $\frac{\partial\zeta}{\partial y}$ aus (6), so findet man (van der Waals, loc. cit. Seite 92):

$$\left.\begin{aligned} \frac{x_1}{1-x_1-y_1}e^{\mu'_{x_1}} &= \frac{x_2}{1-x_2-y_2}e^{\mu'_{x_2}} \\ \frac{y_1}{1-x_1-y_1}e^{\mu'_{y_2}} &= \frac{y_2}{1-x_2-y_2}e^{\mu'_{y_2}} \end{aligned}\right\} \qquad (7)$$

$$\log(1-x_1-y_1)+\mu_1-x_1\mu'_{1x}-y_1\mu'_{y_1}=$$
$$=\log(1-x_2-y_2)+\mu_2-x_2\mu'_{x_2}-y_2\mu'_{y_2}.$$

Setzen wir jetzt voraus, dass der Dampf verdünnt sei, und die Gesetze von Boyle-Gay-Lussac gelten. Nach van der Waals loc. cit. S. 93 u. s. w. sind μ'_{x_2} und μ'_{y_2} sehr klein und wir können diese bei niedrigern Temperaturen gleich Null setzen.

Aus der ersten Gleichung von (7) folgt dann:

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1}e^{\mu'_{x_1}}=\frac{x_2}{1-x_2-y_2}, \qquad (8)$$

welche mit Hilfe der Gleichung (2) in:

$$\frac{x_1}{1-x_1-y_1}e^{\mu'_{x_1}}=\frac{x_1}{1-x_1-y_1} \qquad (9)$$

übergeht.

Gleichung (9) bestimmt die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten deren Erzeugungslinien durch A gehen. Man kann dieser Gleichung auf folgende Weise genügen:

1. $x_1=0$,
2. $x_1+y_1=0$,
3. $e^{\mu'_{x_1}}=1$ oder $\mu'_{x_1}=0$.

Es ist $x=0$ die Gleichung der Seite CA. Es ist diese Seite also einer der gesuchten geometrischen Orte. Die Erzeugungslinien der Flüssigkeiten der Seite CA gehen also alle durch A. Dieses ist auch natürlich, denn jede binäre Flüssigkeit dieser Seite, z. B. d_1, ist mit einem Dampf d_2 dieser Seite im Gleichgewicht, so dass die Erzeugungslinien alle mit der Geraden CA zusammenfallen.

Das gleiche gilt für die Flüssigkeiten der Seite AB, welche wir auch fanden, nämlich $x_1+y_1=1$, welche die Gleichung dieser Seite ist. Der dritte geometrische Ort ist $\mu'_{x_1}=0$.

Während die beiden ersten Gerade sind, nämlich die Seiten CA und BA, ist $\mu'_{x_1} = 0$ eine von Punkt R ausgehende Kurve, welche ich in Fig. 3 durch $R b_1 b_1' s_1$ angegeben habe. Die diesen Flüssigkeiten entsprechenden Dämpfe sind durch Kurve $R\ b_2\ b_2'\ s_2$ angegeben. Jede Flüssigkeit der Kurve $R\ b_1\ b_1'\ s_1$ hat also die Eigenschaft, dass ihre Erzeugende durch A geht; es müssen also die Erzeugenden $b_1 b_2$, $b_1' b_2'$ u.s.w. so gezeichnet sein, dass sie durch A gehen.

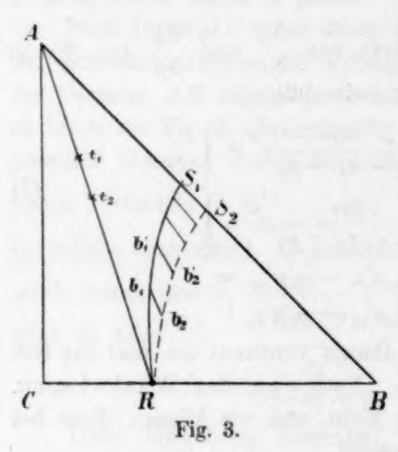


Fig. 3.

Durch die beiden Punkte b_1 und b_2 der Fig. 3 kann man sich die Verdampfungs- und Kondensationskurven $a_1 b_1 c_1$ und $a_2 b_2 c_2$ der Fig. 2 denken. Von allen den Erzeugungslinien dieses heterogenen Bandes ist es also nur $b_1 b_2$, welche durch A geht.

Ändert man den Druck, so dass die neue Verdampfungskurve durch b_1' geht, so wird die entsprechende Kondensationskurve durch b_2' gehen. Von allen den Erzeugungslinien dieses neuen Bandes wird allein $b_1' b_2'$ durch A gehen u. s. w. (Natürlich fügen sich dabei die Erzeugungslinien, welche mit CA oder BA zusammenfallen, wenn das heterogene Band mit einer dieser Seiten zusammenfällt.) Statt der Geraden RA fanden wir also im vorigen die Kurve $R b_1 b_1' s_1$.

Dass diese Kurve durch Punkt R geht, hat seinen Grund im folgenden. In R ist, wie wir angenommen haben, der Druck ein Maximum oder Minimum. Es ist also bei dem binären System BC in dem Punkt R $\mu'_{x_1} = 0$. [van der Waals, Kontinuität II, Seite 150], so dass dieser geometrische Ort durch R gehen muss.

Weiter leitet van der Waals (loc. cit. Seite 96, 236) ab, dass die Lage der Kurve $\mu_{x_1}' = 0$ von der Zustandsgleichung der Stoffe abhängig ist, und ohne diese nicht bestimmt werden kann, und findet, dass sie eine schwach gekrümmte Kurve darstellt, welche, von R ausgehend, entweder Seite CA oder BA schneiden wird. Als Zwischenfall kann sie natürlich auch durch Punkt A gehen.

In Gleichung (1) gibt $\dfrac{dy_1}{dx_1}$ die Tangente an einer Rückstandskurve an. Fragen wir uns nach dem geometrischen Ort der Punkte, in welchen die Tangente dieser Kurven durch A gehen. Aus den Gleich-

ungen (7) kann man ableiten, wenn man wieder $\mu'_{x_2} = 0$ und $\mu'_{y_2} = 0$ setzt (van der Waals, loc. cit. Seite 98).

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1} = \frac{y_1}{x_1} \cdot \frac{(1 - y_1)(e^{\mu' y_1} - 1) - x_1 (e^{\mu' x_1} - 1)}{(1 - x_1)(e^{\mu' x_1} - 1) - y_1 (e^{\mu' y_1} - 1)} \qquad (10)$$

Man kann also $\frac{dy_1}{dx_1}$ der Gleichung (1) (10) gleich setzen.

Wenn die Tangente durch A geht, so muss:

$$\frac{dy_1}{dx_1} = \frac{1 - y_1}{x_1}. \qquad (11)$$

Setzt man (10) und (11) einander gleich, so erhält man:

$$x_1 (1 - x_1 - y_1)(e^{\mu' x_1} - 1) = 0,$$

also wieder $x_1 = 0$, $x + y_1 = 1$ und $\mu'_{x_1} = 0$.

In Übereinstimmung mit dem vorigen finden wir also folgendes. Bringen wir in Fig 3 die Rückstandskurven an. Von allen durch A gehenden Kurven sind nur zwei geradlinig, nämlich die Seiten AC und AB; die andern sind mehr oder weniger gekrümmt. In den Punkten, wo diese Kurven $R b_1 b_1' s_1$ schneiden, haben sie durch A gehende Tangenten. Denkt man sich also eine durch b_1 gehende Rückstandskurve, so ist $b_1 b_2$ ihre durch A gehende Tangente.

Infolge der geradlinigen Rückstandskurve RA kommt Ostwald zum folgenden (Abh. loc. cit. Seite 423): „ein solches (nämlich auf der Geraden in A liegendes) Gemisch verhält sich also, obwohl es aus den drei Bestandteilen besteht, als wäre es binär.“

In Fig. 3 habe ich die Gerade RA gezeichnet. Wenn wir eine Flüssigkeit, z. B. t_1, dieser Geraden nehmen, so müsste nach Ostwald der Dampf ebenso durch einen Punkt dieser Geraden angegeben werden, was nach meiner im vorigen mitgeteilten Meinung nicht der Fall ist.

Man gelangt auch noch hierzu auf folgendem Weg. Wenn das ternäre Gemisch t_1 sich wie ein binäres verhält, so muss im Dampf t_2 das Verhältnis der Komponenten B und C das gleiche sein wie in der Flüssigkeit. Sei die Zusammensetzung der Flüssigkeit:

x_1 Mole B $\quad$ y_1 Mole A $\quad$ und $\quad$ $1 - x_1 - y_1$ Mole C

und diejenige des Dampfes:

x_2 Mole B $\quad$ y_2 Mole A $\quad$ und $\quad$ $1 - x_2 - y_2$ Mole C

so muss:

$$\frac{x_1}{1 - x_1 - y_1} = \frac{x_2}{1 - x_2 - y_2}$$

sein. Ebenso wie aus Gleichung (2) leiten wir aus (12) ab, dass dieses nur allein dann der Fall sein wird, wenn $\mu'_{x_1} = 0$ die Gleichung der Geraden RA angeben würde.

Ostwald geht in seiner Arbeit von folgendem Standpunkt aus. Er nimmt die Dampfdrucklinien der drei binären Gemische als gegeben an und konstruiert zwischen diesen die Dampfdruckfläche. Er denkt sich die Form dieser Fläche a priori gegeben und leitet hieraus die Erscheinungen ab, welche bei der Destillation auftreten.

Ich bin jedoch ausgegangen von der ζ-Funktion und habe hieraus die Kondensations- in Verdampfungskurven abgeleitet, woraus dann wieder die Dampfdruckfläche folgt.

In meinen frühern Arbeiten habe ich diese Dampfdruckfläche nicht gezeichnet, sondern allein die Projektion ihrer Schnittkurven mit horizontalen Ebenen, nämlich die Verdampfungs- und Kondensationskurven.

Im folgenden werde ich die Form dieser Dampfdruckfläche etwas genauer ableiten und abbilden, damit der Unterschied ins Auge falle gegenüber den Dampfdruckflächen, welche Ostwald als gegeben annimmt.

Im folgenden verstehe ich unter Dampfdruckfläche nur allein diejenige Fläche, welche die Dampfdrucke der Flüssigkeiten angibt, und nicht diejenigen der Dämpfe.

Denken wir uns nun in Fig. 3 oberhalb des Dreiecks die Dampfdruckfläche aufgerichtet. Bringen wir jetzt Ebenen an, welche der Grenzebene BC parallel sind, und bestimmen wir ihre Schnittkurven mit der Dampfdruckfläche.

Da auf der Grenzebene CB selber ein Maximum- oder Minimumdruck (im folgenden spreche ich nur allein von Maximumdruck, da für einen Minimumdruck das gleiche gilt) auftritt, so wird dieses auch der Fall sein auf den Schnittkurven der Ebenen, welche der Grenzebene CB nahe liegen. Verschiebt man diese Ebene, wobei wir diese natürlich der Grenzebene BC parallel halten, so wird der Punkt mit dem Maximumdruck sich ebenfalls verschieben.

Bestimmen wir jetzt den geometrischen Ort der Punkte, in welchen der Druck auf diesen Schnittkurven ein Maximum ist.

Wir fanden früher:

$$[r_1(x_1 - x_2) + s_1(y_1 - y_2)]dx_1 + [s_1(x_1 - x_2) + t_1(y_1 - y_2)]dy_1 = V_{1\cdot 2}dp,$$

welche die Änderung dp des Druckes bestimmt, wenn die Zusammensetzung der Flüssigkeit sich um dx_1 und dy_1 ändert.

Da wir hier jedoch Flüssigkeiten betrachten, welche auf einer der X-Achse (Seite CB) parallelen Geraden liegen, so ist $dy_1 = 0$, und es folgt:

$$[r_1(x_1 - x_2) + s_1(y_1 - y_2)]dx_1 = V_{1\cdot 2}dp,$$

so dass ein Druckmaximum erfordert:

$$[r_1(x_1 - x_2) + s_1(y_1 - y_2) = 0. \qquad (13)$$

Nehmen wir aus (6) die Werte von $r_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1^2}$ und $s_1 = \frac{\partial^2 \zeta_1}{\partial x_1 \partial y_1}$ und setzt man weiter:

$$x_2 - x_1 = x_1 \frac{(1 - x_1)(e^{\mu' x_1} - 1) - y_1(e^{\mu' y_1} - 1)}{1 + x_1(e^{\mu' x_1} - 1) + y_1(e^{\mu' y_1} - 1)}$$

$$y_2 - y_1 = y_1 \frac{(1 - y_1)(e^{\mu' y_1} - 1) - x_1(e^{\mu' y_1} - 1)}{1 + x_1(e^{\mu' x_1} - 1) + y_1(e^{\mu' y_1} - 1)},$$

welche aus (7) abzuleiten sind, wenn man wieder μ_{x_2}' und μ_{y_2}' gleich Null setzt, so geht (13) über in:

$$\left.\begin{array}{l}(e^{\mu'_{x_1}} - 1)[1 + x_1(1 - x_1)\mu''_{x_1} - x_1 y_1 \mu''_{x_1 y_1}] \\ \qquad + (e^{\mu'_{y_1}} - 1)[y_1(1 - y_1)\mu''_{x_1 y_1} - x_1 y_1 \mu''_{x_1}] = 0.\end{array}\right\} \qquad (14)$$

Diese Gleichung bestimmt also den geometrischen Ort der Flüssigkeiten, welche auf den betrachteten Schnittkurven ein Dampfdruckmaximum aufweisen.

Wie man leicht einsieht, ist (14) nicht die Gleichung einer Geraden, sondern einer von R (Fig. 3) ausgehenden Kurve.

Dass diese Kurve durch R geht, sieht man leicht ein. Punkt R ist nämlich bestimmt durch $\mu'_{x_1} = 0$ und $y_1 = 0$. Aus $\mu'_{x_1} = 0$ folgt $e^{\mu' x_1} - 1 = 0$ und $y_1 = 0$ hat zur Folge, dass der Koeffizient von $e^{\mu'_{y_1}} - 1$ gleich Null wird.

Die Kurve wird im allgemeinen nicht durch Punkt A gehen. Für diesen Punkt hat man nämlich $x_1 = 0$ und $y_1 = 1$. Substituiert man diese Werte in (14), so folgt für das erste Glied $e^{\mu'_{x_1}} - 1$, also ein von Null verschiedener Wert. Allein wenn die Kurve $Rb_1 b_1' s_1$ durch Punkt A geht, so würde in diesem Punkt auch $e^{\mu' x_1} - 1 = 0$ sein, und Kurve (14) auch durch diesen Punkt gehen.

Wir finden also für die Kurve der Flüssigkeiten mit Maximumdampfdruck eine von R ausgehende Kurve, welche irgendwo auf Seite CA oder BA enden wird.

Wenn eine ternäre Flüssigkeit besteht mit Maximumdampfdruck, so muss Kurve (14) natürlich durch diesen Punkt gehen. Es folgt dieses auch aus (14). Für diesen Punkt hat man nämlich $\mu'_{x_1} = 0$ und $\mu'_{y_1} = 0$, und diese Werte genügen Gleichung (14)).

Für die Fig. 4 nehme ich ein gleichseitiges Dreieck, welchem ich eine etwas andere Lage gebe, um mit Ostwalds Figuren in Übereinstimmung zu kommen.

Die punktierten Kurven dieser Figur geben einige der Verdampfungskurven an, je näher eine dieser dem Punkte R liegt, um so höher ist der Dampfdruck, je mehr sie sich dem Punkte A nähern, desto niedriger ist der Dampfdruck dieser Kurven. Bringen wir jetzt einige der Seite BC parallele Gerade an. Die durch Punkt 1 gehende Gerade berührt die durch diesen Punkt gehende Verdampfungskurve. Geht man dieser Geraden entlang von diesem Punkte aus nach Seite AC oder AB, so durchschneidet man Verdampfungskurven niedriger Drucke. Von allen den Flüssigkeiten der durch Punkt 1 gehenden Geraden hat die durch Punkt 1 angegebene also den höchsten Dampfdruck. Dasselbe gilt für die Flüssigkeiten 2, 3 und 4. Der durch Punkt V gehenden Verdampfungskurve habe ich eine solche Lage gegeben, dass ihre der Seite BC parallele Tangente VT sie in dem Punkte V auf Seite AB berührt. In V ist der Dampfdruck also noch als ein Maximum zu betrachten; von V aus nach T nimmt der Dampfdruck der Flüssigkeit ab, da man von diesem Punkt V ausgehend nach T nacheinander Verdampfungskurven niedriger Drucke durchschneidet.

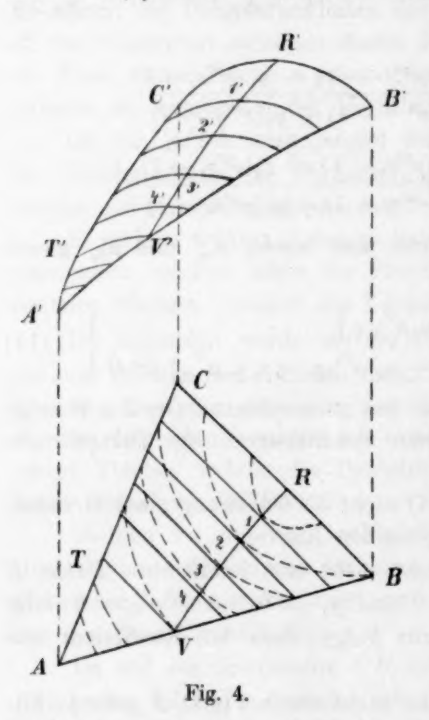


Fig. 4.

Bringt man im Teil AVT des Dreiecks nach der Seite BC parallele Gerade an, so weisen die Flüssigkeiten dieser Geraden keine mehr mit Maximumdampfdruck auf. Geht man von einem Punkt des Teils AV einer solchen Geraden entlang nach AT, so nehmen die Dampfdrucke der Flüssigkeiten immer ab.

Die Zusammensetzungen der Flüssigkeiten, welche das durch uns betrachtete Dampfdruckmaximum aufweisen, sind also bestimmt durch die Kurve $R1234V$. Es ist also diese Kurve diejenige, welche durch Gleichung (14) bestimmt ist.

Wir haben diese Kurve hier auf andere Weise bestimmt als im vorigen, nämlich als den geometrischen Ort der Punkte, in welchen die Tangenten der Verdampfungskurven eine der Seite BC parallele Lage haben. Man kann auf diese Weise auch wieder (14) zurückfinden.

Wir haben nämlich früher für die Differentialgleichung der Verdampfungskurve gefunden:

$$[r_1(x_2-x_1)+s_1(y_2-y_1)]\,dx_1+[s_1(x_2-x_1)+t_1(y_2-y_1)]\,dy_1=0,$$

so dass die Richtung einer Tangente gegeben ist durch:

$$\frac{dy_1}{dx_1}=-\frac{r_1(x_2-x_1)+s_1(y_2-y_1)}{s_1(x_2-x_1)+t_1(y_2-y_1)}.$$

Damit die Tangente der X-Achse parallel sein muss, also:

$$r_1(x_2-x_1)+s_1(y_2-y_1)=0.$$

Wir finden also wieder Gleichung (13) zurück, woraus wir (14) abgeleitet haben.

In Fig. 4 habe ich oberhalb des Dreiecks ABC die Dampfdruckfläche $A'B'C'$ gezeichnet.

Jeder Punkt dieser Fläche gibt den Dampfdruck der entsprechenden Flüssigkeit des Dreiecks an. Kurve $B'R'C'$, welche in der Grenzebene BC liegt, muss also in R' ein Druckmaximum aufweisen. In den beiden Grenzkurven $B'V'A'$ und $C'T'A'$, welche in den beiden Grenzebenen BA und CA liegen, muss der Druck also in der Richtung nach A abnehmen.

Bringt man durch Punkt 1 des Dreiecks eine der Grenzebene BC parallele Ebene, so schneidet diese die Dampfdruckfläche nach einer Kurve; welche durch Punkt 1' geht. Da Punkt 1 die Projektion des Punktes 1' ist, so muss die Schnittkurve in 1' ein Maximum haben. Bringt man durch Punkt 2 des Dreiecks ebenso eine solche Ebene, so erhält man eine Schnittkurve, welche in 2' ein Maximum aufweisen muss.

Dasselbe gilt auch für die durch 3' und 4' gehenden Kurven.

Die durch VT gehende Ebene schneidet die Fläche nach Kurve $V'T'$; der Druck ist in V' ein Maximum, und von V' nach T' nimmt der Druck ab.

Bringt man noch solche Ebenen an, welche jedoch dem Punkte A näher liegen; so weisen die Schnittkurven kein Maximum mehr auf.

Kurve $R'V'$ teilt die Dampfdruckfläche also in zwei Teile, welche sich ganz anders verhalten. Nimmt man einen Körper, welcher sich nur der Grenzebene BC parallel bewegen kann, so wird dieser in jedem Punkt

der Kurve $R'V'$ in Ruhe bleiben. Setzt man diesen jedoch an die rechte Seite dieser Kurve, so gleitet er rechts nach $B'V'$, an der linken Seite dieser Kurve gleitet er jedoch nach $C'A'$. Setzt man diesen Körper in einen Punkt der Kurve $B'V'$, so wird er darauf liegen bleiben (wenn man sich nämlich die Grenzebene AB' oberhalb der Kurve $A'B'$ verlängert denkt), setzt man ihn jedoch in einen Punkt des Teils $A'V'$, so gleitet er nach $A'T'$ herunter.

In Fig. 4 habe ich eine der möglichen Formen der Dampfdruckfläche abgeleitet. Wie man sieht, kann man diese auch ableiten mit Hilfe der Kondensationskurve allein, da diese die Projektionen der Schnittkurve sind, welche man erhält, wenn man die Dampfdruckfläche durch horizontale Ebenen schneidet.

Vergleichen wir jetzt diese Fläche mit denjenigen, welche Ostwald als gegeben annimmt. Nehmen wir dazu seine Figur 223 (loc. cit.), in welcher das Dreieck ABC und der Punkt R dieselbe Lage haben wie in meiner Fig. 4. Die Dampfdruckfläche scheint da so gekrümmt zu sein, als ob meine Kurve $R'V'$ durch Punkt A' geht, als ob $R'V'$ in der Ebene AR liegt, oder als ob meine Kurve RV des Dreiecks (Fig. 4) die Gerade RA wäre.

Dasselbe gilt auch für Ostwalds Fig. 224. In Fig. 225 hat Ostwald in R einen Minimumdruck angenommen. Bringt man hier Ebenen an, welche der Grenzebene BC parallel sind, so scheint auch hier der geometrische Ort den Punkten mit einem Minimumdampfdruck eine von R nach A gehende Gerade zu sein, statt einer Kurve RV, wie ich meine, dass es sein muss. Auch für die folgenden Figuren gilt dasselbe.

Auf Seite 991, Zeile 3 v. u. sagt Ostwald, (loc. cit.): „Untersuchen wir die Fläche (nämlich die Fig. 222) mit unserm Probekörper, so finden wir zunächst zwei Regionen zu beiden Seiten der Linie RA, welche die Eigenschaft haben, dass der Körper nie aus der einen in die andere gelangen kann.“

Ostwald setzt also voraus, dass meine Kurve RV durch Punkt A gehen muss; da ich jedoch nach allem vorigen dieser Voraussetzung nicht beistimmen kann, so müssen nach meiner Meinung auch die hieraus abgeleiteten Folgerungen hinwegfallen.

Im vorigen habe ich nur einen einfachen Fall behandelt, nämlich dass es nur ein binäres Gemisch mit Maximum- oder Minimumdampfdruck gibt. Der Leser wird diese Überlegungen auch auf die andern Fälle übertragen können, und wenn er meinen Ableitungen beistimmen kann, ableiten, welche Änderung in Ostwalds Schlussfolgerungen anzubringen ist.

Zum Schlusse noch eine Bemerkung. Ostwald sagt (loc. cit. Seite 1012): „Dagegen scheint Schreinemakers nicht bemerkt zu haben, dass die Erzeugenden in der Nähe der Seiten diesem asymptotisch parallel sein müssen, denn es finden sich Fig. 5 (**36**, 423) Verstösse dagegen, während die andern Figuren in dieser Beziehung richtig gezeichnet sind".

Ich muss gestehen, dass ich einige Erzeugende in dieser Figur nicht richtig gezeichnet habe. Glücklicherweise sind die Verstösse jedoch so gross, dass wohl niemand annehmen wird, dass ich diesen eine solche Lage zugedacht hätte. Ich bedaure, bei der Korrektur dieses übersehen zu haben.

In dieser Fig. 5 habe ich nämlich zwei Erzeugungslinien eine solche Lage gegeben, dass ein ternäres Gemisch, aus drei flüchtigen Komponenten bestehend, mit einem binären Dampf im Gleichgewicht sein könnte! ja, eine dritte Erzeugende habe ich selbst so gezeichnet, dass eine Flüssigkeit im stabilen Gleichgewicht sein würde mit einem Dampf, welcher . . . ja, welcher in einem stabilen Gleichgewicht nicht auftreten kann!

Würde Ostwald meinen, dass ich so etwas annahm? Glücklich denn auch, dass die andern Figuren in dieser Beziehung gut gezeichnet sind. Glücklich auch noch, dass ich aus der falschen Lage der Erzeugungslinien noch richtige Folgerungen abgeleitet habe, also wäre die Erzeugende richtig gezeichnet.

An anderer Stelle, nämlich **36**, 233, wo ich die Kondensations- und Verdampfungskurven mit ihren Erzeugungslinien ableite, sage ich es jedoch auch, wie die Lage sein muss.

Die Richtung der Erzeugenden ist bestimmt aus dem Wert:

$$\frac{y_2 - y_1}{x_2 - x_1},$$

und in der Fortsetzung derselben Abhandlung findet man diesen Wert abgeleitet.

Auch noch an einer andern Stelle (**36**, 715 u. s. w.) habe ich eine Formel abgeleitet und mit Hilfe dieser gezeigt, wie man aus der Lage einer Erzeugungslinie die Lage einer andern ganz in der Nähe dieser finden kann.

Es kann dieses wohl genügen, um einzusehen, dass die Verstösse in Fig. 5 (loc. cit.) nur bei der Korrektur übersehene Fehler sind.

Leiden, Anorgan. Chem. Laboratorium der Universität.

Über die Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes durch Oberflächenkräfte.

(Aus den Sitzungsberichten der kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien. Mathem.-naturw. Klasse **111**, Abt. IIa. Vorgelegt in der Sitzung am 5. Juni 1902.)

Von

Felix Kaufler.

(Mit 2 Figuren im Text.)

Nachdem wiederholt Versuche unternommen worden sind, die Gesetze des osmotischen Druckes auf solche Fälle anzuwenden, wo die betrachteten Körper eine Zellstruktur besitzen, schien es mir von Interesse, rechnerisch zu verfolgen, inwieweit dies zulässig ist, und ob nicht in diesem Falle die Form der Oberfläche einen wesentlichen Einfluss ausübt.

Dass eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen zwei Phasen durch Oberflächenkräfte stattfinden kann, ist von Gibbs[1]) begründet worden; experimentelle Belege sind hierfür von Ostwald[2]), sowie von Hulett[3]) durch den Nachweis der Beeinflussung der Löslichkeit durch die Korngrösse erbracht worden.

In der vorliegenden Betrachtung werden die Formeln für die Verschiebung des osmotischen Gleichgewichtes und für die Veränderung des Verteilungssatzes abgeleitet.

Da vorderhand für die entwickelten Sätze nur qualitative Belege beigebracht werden können, sind die Ableitungen nur in erster Annäherung durchgeführt.

1. Das osmotische Gleichgewicht an gekrümmten Trennungsflächen.

An einer ebenen Trennungsfläche sind zwei Lösungen im gleichen Lösungsmittel im Gleichgewichte, wenn sie in der Volumeneinheit gleich viel Moleküle des gelösten Körpers enthalten (Isotonie). Es soll nun

---

[1]) Thermodynamische Studien.
[2]) Diese Zeitschr. **34**, 414 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **37**, 385 (1901).

der Fall untersucht werden, dass sie mit gekrümmten Flächen aneinandergrenzen.

1. Ableitung.

Die Ableitung der bezüglichen Formel beruht auf der Abhängigkeit der Dampfspannung von der Form der Oberfläche und lehnt sich an den von Thomson[1]) hierfür gegebenen Beweis an.

In einem geschlossenen Gefässe befinde sich eine Flüssigkeit, über derselben ihr Dampf.

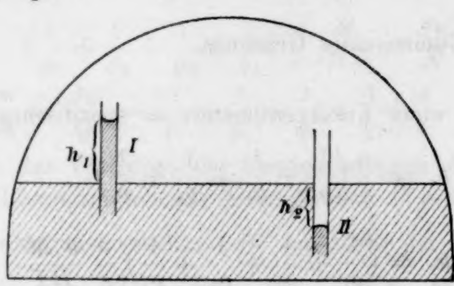


Fig. 1.

Wir bezeichnen mit:

s das spezifische Gewicht der Flüssigkeit,
s_1 das spezifische Gewicht des Dampfes.
M das Molekulargewicht der Flüssigkeit im dampfförmigen Zustande,
ϑ die Dampftension (in g-cm),
σ die Oberflächenspannung (in g-cm),
T die Versuchstemperatur, auf welche alle Grössen bezogen sind.

In die Flüssigkeit tauchen zwei Röhren;

I sei benetzbar, *II* unbenetzbar,

ϱ_1, ϱ_2 Hauptkrümmungsradien } in *I*.
h_1 Steighöhe

ϱ_3, ϱ_4 Hauptkrümmungsradien } in *II*.
h_2 Depression

Nach der bekannten Formel von Laplace ist:

$$h_1 = \frac{\sigma}{s}\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right) \qquad h_2 = \frac{\sigma}{s}\left(\frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right).$$

Zwischen dem konkaven Meniskus *I* und dem konvexen Meniskus *II* kann nur dann Gleichgewicht herrschen, wenn die Dampftension über *II* gleich ist jener über *I*, vermehrt um das Gewicht der Dampf-

[1]) Proc. Roy. Soc. Edinburgh 1870.

säule von der Höhe $h_1 + h_2$, da sonst im einen oder im andern Sinne eine Destillation eintreten müsste.

Wenn wir die Tension über *I* mit ϑ_1, jene über *II* mit ϑ_2 bezeichnen, so ist: $\vartheta_2 - \vartheta_1 = (h_1 + h_2) s_1$;
nun ist:

$\vartheta v = RT$ (Gleichung für ein Mol des Dampfes),

$v = \frac{RT}{\vartheta}$ Volumen eines Mols,

$\frac{v}{M} = \frac{RT}{\vartheta M}$ Volumen eines Grammes,

$\frac{\vartheta M}{RT}$ = Gewicht eines Kubikcentimeters = spezifisches Gewicht = s_1.

$$h_1 + h_2 = \frac{\sigma}{s}\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right),$$

somit:

$$\vartheta_2 - \vartheta_1 = \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right) \frac{\sigma}{s} \frac{\vartheta . M}{RT}.$$

Dies ist aber der Ausdruck für die Tensionsdifferenz zwischen konkaven und konvexen Flächen mit den Hauptkrümmungsradien ϱ_1 und ϱ_2, bezw. ϱ_3 und ϱ_4. Sind die Flächen verschiebbar, wie z. B. in Kapillarröhren, so resultiert eine Niveaudifferenz.

Sind sie aber nicht verschiebbar, etwa an einer starren Membran, so muss vom konvexen zum konkaven Teile eine Destillation eintreten, die, sobald es sich um Lösungen handelt, zu einem Gleichgewichte führt. Aus dem Innenraume einer Zelle muss also so lange Lösungsmittel nach aussen treten, bis die eingetretene Konzentrationszunahme eine Tensionsabnahme hervorgerufen hat, die den Überdruck infolge der Oberflächenkrümmung gerade kompensiert, also gleich ist:

$$\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right) \frac{\sigma}{s} \frac{\vartheta M}{RT}.$$

Die relative Tensionsabnahme:

$$\frac{\Delta \vartheta}{\vartheta} = \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right) \frac{\sigma}{s} \frac{M}{RT}.$$

Es sei nun:

n die Zahl der Moleküle des gelösten Körpers	im Aussenraum in der Volumeneinheit,
m das Molekulargewicht des gelösten Körpers	
q die Gesamtmenge des gelösten Körpers	

Δn und Δq der Zuwachs, welchen n und q im Innenraume durch die Konzentrationsänderung erfahren,

N die Zahl der Moleküle des Lösungsmittels		
M das Molekulargewicht des Lösungsmittels		in der Volumeneinheit.
Q die Gesamtmenge des Lösungsmittels		

Um aus der Tensionsabnahme die Konzentrationsdifferenz zu berechnen, benützen wir die bekannte Formel $\frac{\Delta\vartheta}{\vartheta} = \frac{n}{N}$, die hier, wo es sich um Vergleich zweier Lösungen handelt, die Form annimmt:

$$\frac{\vartheta_1 - \vartheta_2}{\vartheta} = \frac{\Delta n}{N},$$

somit:

$$\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right)\frac{\sigma}{s}\,\frac{M}{RT} = \frac{\Delta n}{N} \qquad (2)$$

$$\frac{\Delta n m}{NM} = \frac{\Delta q}{Q} = \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right)\frac{\sigma}{s}\cdot\frac{m}{RT}.$$

Wenn wir das Verhältnis der Gewichtsmengen des gelösten Körpers und des Lösungsmittels als Konzentration C bezeichnen, so gibt $\frac{\Delta q}{Q}$ den Konzentrationsüberschuss ΔC innerhalb der konvexen Fläche an, somit:

$$\Delta C = \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right)\frac{\sigma}{s}\cdot\frac{m}{RT}. \qquad (4)$$

Für den Fall, dass die Oberflächen Teile von Kugelflächen sind, wird:

$$\varrho_1 = \varrho_2 \qquad \varrho_3 = \varrho_4$$

$$\Delta C = \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_3}\right)\frac{2\sigma}{s}\cdot\frac{m}{RT}. \qquad (4)$$

2. Beweis.

Wir betrachten einen kugelförmigen Tropfen vom Radius ϱ_1, der in der Entfernung ϱ_3 von einer Hohlkugel umgeben ist.

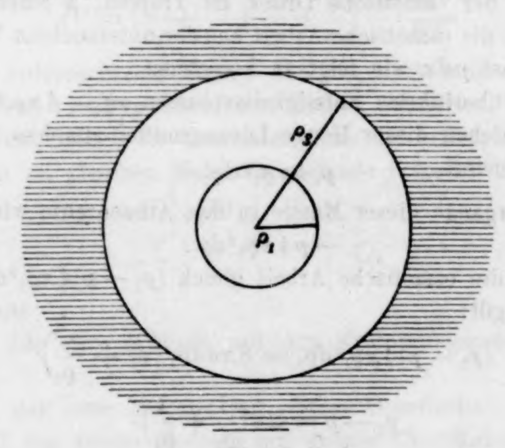


Fig. 2.

Der Tropfen enthalte die Lösung, im schraffierten Aussenraume sei ebenfalls Lösung enthalten.

Würden beide Räume reines Lösungsmittel enthalten, so würde bekanntlich der ganze Tropfen in die umgebende Masse überdestillieren.

Unter den angegebenen Bedingungen stellt sich jedoch ein Gleichgewicht her, für das die Bedingungen folgendermassen abgeleitet werden können.

Beim Gleichgewichte ist die Arbeit für eine virtuelle Verschiebung gleich Null, somit wird dann Gleichgewicht herrschen, wenn bei einer Veränderung im System die Arbeit der Oberflächenspannung entgegengesetzt gleich ist der osmotischen Arbeit.

Wenn sich das System derart verschiebt, dass der Radius des Tropfens durch Verdunstung um $d\varrho_1$ abnimmt und sich dieselbe Flüssigkeitsmenge an der äussern Schale kondensiert, deren Radius dadurch um $d\varrho_3$ abnimmt, so ergibt sich durch Gleichsetzung der verdunsteten mit der kondensierten Menge die Relation:

$$-4\pi\varrho_1^2\,d\varrho_1 = -4\pi\varrho_3^2\,d\varrho_3$$

$$d\varrho_3 = d\varrho_1\frac{\varrho_1^2}{\varrho_3^2}.$$

Die Oberfläche des Systems ist $4\pi(\varrho_1^2+\varrho_3^2)$; ihre Änderung bei der betrachteten Verschiebung:

$$-8\pi(\varrho_1 d\varrho_1 + \varrho_3 d\varrho_3) = -8\pi\,d\varrho_1\left(\varrho_1 + \frac{\varrho_1^2}{\varrho_3}\right);$$

hierbei ist die Arbeit der Oberflächenspannung:

$$8\pi\sigma\,d\varrho_1\left(\varrho_1 + \frac{\varrho_1^2}{\varrho_3}\right).$$

Wenn p_1 der osmotische Druck im Tropfen, p jener im Aussenraum ist, so ist die osmotische Arbeit bei der untersuchten Verschiebung nach der Formel pdv wie folgt zu berechnen:

$$dv = \text{überführtes Flüssigkeitsvolumen} = -4\pi\varrho_1^2\,d\varrho_1.$$

Beim Entziehen dieser Menge Lösungsmittel aus dem Tropfen wird die Arbeit geleistet: $p_1 4\pi\varrho_1^2\,d\varrho_1$.

Beim Übergange dieser Menge in den Aussenraum wird die Arbeit geleistet: $-p4\pi\varrho_1^2 d\varrho_1$.

Somit ist die osmotische Arbeit gleich $(p_1-p)4\pi\varrho_1^2 d\varrho_1$. Für das Gleichgewicht gilt:

$$(p_1-p)4\pi\varrho_1^2 d\varrho_1 = 8\pi\sigma d\varrho_1\left(\varrho_1 + \frac{\varrho_1^2}{\varrho_3}\right)$$

$$p_1 - p = 2\sigma\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_3}\right). \qquad (5)$$

Wir haben hiermit den osmotischen Überdruck im Tropfen ermittelt und müssen hieraus den Überschuss der Konzentration im Tropfen gegenüber dem Aussenraume berechnen:

$$pv = RT \ldots\ldots \text{ für ein Mol des gelösten Körpers,}$$

$$pv = \frac{RT}{m} \ldots\ldots \text{ für 1 g des gelösten Körpers,}$$

$$p_1 - p = \frac{RT}{m}\left(\frac{1}{v_1} - \frac{1}{v}\right) = \frac{RTs}{m}\left(\frac{1}{v_1 s} - \frac{1}{vs}\right). \qquad (6)$$

$v_1 s$ ist die Gewichtsmenge Flüssigkeit, in der 1 g gelöster Körper im Tropfen gelöst ist;

vs die entsprechende Grösse für den Aussenraum.

Nach der früher gewählten Ausdrucksweise ist somit:

$$\frac{1}{v_1 s} = C_1 \qquad \frac{1}{vs} = C \qquad \frac{1}{v_1 s} - \frac{1}{vs} = \Delta C$$

$$2\sigma\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_3}\right) = \frac{RTs}{m} \cdot \Delta C \quad \text{(Gleichung 5, 6)}$$

$$\Delta C = \frac{2\sigma}{s} \cdot \frac{m}{RT}\left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_3}\right),$$

also derselbe Wert wie im ersten Beweis (Gleichung 3).

Die Form des Verteilungssatzes für den Fall, dass die Medien durch gekrümmte Flächen getrennt sind.

Für das Gleichgewicht in einem Medium an gekrümmten Trennungsflächen wurde als Überkonzentration im konvexen Teile gefunden:

$$\Delta C = \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right)\frac{\sigma}{s} \cdot \frac{m}{RT}.$$

Um die entsprechende Formel für die Verteilung eines gelösten Körpers zwischen zwei verschiedenen Medien abzuleiten, betrachten wir folgendes System, wobei wir annehmen, dass der gelöste Körper sich in beiden Medien im gleichen Molekularzustande befinde:

IV | III | II | I

Es enthalte:

Raum I das erste Medium mit den Krümmungsradien ϱ_1 und ϱ_2 (konvex),

Raum II das erste Medium mit ebener Oberfläche,

Raum III das zweite Medium mit ebener Oberfläche,

Raum IV das zweite Medium mit den Krümmungsradien ϱ_1 und ϱ_2 (konkav).

In allen Medien sei ein Körper mit dem Molekulargewichte m gelöst, und es bestehe Gleichgewicht zwischen je zwei angrenzenden Phasen. Dann muss auch Gleichgewicht zwischen zwei beliebigen Phasen bestehen. Die Konzentrationen seien C_1, C_2, C_3, C_4, in den entsprechenden Räumen.

Nun ist:

$\frac{C_2}{C_3} = k$ (Verteilungskoeffizient des gelösten Körpers zwischen den beiden Medien im üblichen Sinne),

$$C_1 = C_2 + \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{\sigma_1}{s_1}\frac{m}{RT},$$

$$C_4 = C_3 - \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{\sigma_2}{s_2}\frac{m}{RT},$$

$$\frac{C_2}{C_3} = k = \frac{C_1 - \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{\sigma_1}{s_1}\frac{m}{RT}}{C_4 + \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{\sigma_2}{s_2}\frac{m}{RT}},$$

$$kC_4 + \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{\sigma_2}{s_2}\frac{m}{RT}\cdot k = C_1 - \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{\sigma_1}{s_1}\frac{m}{RT},$$

$$C_1 = k\,.\,C_4 + \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{m}{RT}\left(\frac{\sigma_1}{s_1} + k\frac{\sigma_2}{s_2}\right).$$

Ohne Berücksichtigung der Oberflächenspannung würde sich $C_1 = kC_4$ berechnen; der Konzentrationsüberschuss im konvexen Medium beträgt somit:

$$\Delta C = \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{m}{RT}\left(\frac{\sigma_1}{s_1} + k\frac{\sigma_2}{s_2}\right). \tag{7}$$

Es sei nun der Betrag der Überkonzentration für ein praktisch vorkommendes Beispiel approximativ berechnet, nämlich für den Fall, dass Baumwolle in die Lösung eines Farbstoffes vom Molekulargewichte 600 gelegt wird.

Die Cellulosezelle ist ein annähernd gerader Schlauch; der äussere Durchmesser beträgt etwa 20 μ, der innere etwa 4 μ. Es handelt sich also um das osmotische Gleichgewicht zwischen diesen beiden Cylinderflächen.

Wir haben nach Formel (2):

$$\varDelta C = \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2} + \frac{1}{\varrho_3} + \frac{1}{\varrho_4}\right)\frac{\sigma}{s}\cdot\frac{m}{RT},$$

$$\varrho_1 = 0{\cdot}0002\,\mathrm{cm} \qquad \frac{1}{\varrho_1} = 5000 \qquad \frac{1}{\varrho_2} = 0,$$

$$\varrho_3 = 0{\cdot}0010\,\mathrm{cm} \qquad \frac{1}{\varrho_3} = 1000 \qquad \frac{1}{\varrho_4} = 0,$$

$$\left.\begin{array}{l}\sigma = 0{\cdot}082\,\mathrm{g}\,.\,\mathrm{cm}\\ s = 1\end{array}\right\}\text{ für Wasser} \qquad \begin{array}{l}m = 600\\ T = 293^0\end{array} \qquad R = 84600$$

Hieraus berechnet sich $\varDelta C$ mit 0·012, d. h. die Flüssigkeit im Innern der Cellulosenmembran enthält im Liter um 12 g Farbstoff mehr als das Bad; in den Kanälen, welche die Wandungen durchsetzen und noch enger sind, wird eine noch stärkere Überkonzentration eintreten. Allerdings ist anzunehmen, dass sich diese Überkonzentration nicht vollständig einstellen wird, weil durch die genannten Kanäle ein mechanischer Transport von Flüssigkeit eintreten kann, worauf auch bei der Betrachtung des Abziehens des Farbstoffes von der Faser Rücksicht genommen werden muss. Immerhin ist aber klar, dass die Lösung im Innern der Zelle viel konzentrierter ist als ausserhalb; die Folge davon kann sein, dass, selbst wenn das Bad noch nicht gesättigt ist, im Innern der Baumwollzelle die Löslichkeit überschritten wird, und sich der Farbstoff ausscheidet; damit wird die Erscheinung erklärt, dass selbst ziemlich konzentrierte Farbbäder nahezu vollständig ausgezogen werden.

Für den Fall, dass man einen Färbevorgang nach der Wittschen Theorie betrachtet, d. h. den Farbstoff als gelösten Körper zwischen den beiden Medien: Bad und Faser verteilt auffasst, kommt nach (7) als Ausdruck für die Überkonzentration auf der Faser die Formel in Betracht:

$$\varDelta C = \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{m}{RT}\,\frac{\sigma_1}{s_2} + \left(\frac{1}{\varrho_1} + \frac{1}{\varrho_2}\right)\frac{m}{RT}\,k\,\frac{\sigma_2}{s_2};$$

hiervon ist der erste Teil halb so gross, als sich die Überkonzentration im gleichen Medium (2) ergibt; der zweite Teil ist jedenfalls positiv, jedoch fehlen zu seiner Auswertung die Anhaltspunkte.

Man kann somit auch im Falle der Färbung von Wolle und Seide nicht von einem bestimmten Teilungsverhältnisse im üblichen Sinne sprechen.

Hieraus wird klar, warum die vielen mühevollen Versuche[1]), das Teilungsverhältnis zwischen Bad und Faser zu bestimmen, nie zur Auf-

[1]) Georgievics, Monatshefte f. Chemie 1894, 705; 1895, 345; 1900, 845. — Mitteilungen des k. k. Technolog. Gewerbe-Museums 1898, 8, 362. — Walker und Appleyard, Journ. Chem. Soc. 1896, 69. 1334 u. a. m.

stellung einer plausiblen Formel geführt haben. Auch den hier abgeleiteten Ausdrücken kommt wegen der unregelmässigen Gestalt des Fasermaterials nur eine qualitative Bedeutung zu; in dieser Hinsicht stehen sie mit den Beobachtungen in guter Übereinstimmung, besonders mit jenen, die beim Färben der Baumwolle mit Tetrazofarben gemacht wurden.

Falls zwischen Farbstoff und Faser eine chemische Reaktion stattfindet, bewirkt die grössere Konzentration auf der Faser eine entsprechende Verschiebung des Reaktionsgleichgewichts in der Richtung, dass eine grössere Menge der chemischen Verbindung entsteht, als dem Massenwirkungsgesetze ohne Berücksichtigung der Überkonzentration entspricht.

Eine weitere Konsequenz der vorliegenden Betrachtung wäre, dass im Innern einer pflanzlichen oder tierischen Zelle eine höhere Konzentration herrscht als in der Umgebung, derart, dass die Überkonzentration umso grösser wird, je kleiner die Zelle ist.

Es wäre nicht ausgeschlossen, dass die hier behandelten Konzentrationsänderungen einen Beitrag zur Erklärung der Adsorption, vielleicht auch der Katalyse durch fein verteilte Körper liefern.

Die dauernden Änderungen und die Thermodynamik. IX.

Von

P. Duhem.

Die Hysteresis und die umkehrbaren Änderungen[1].

Im Laufe meiner Untersuchungen über die Hysteresis hatte ich die folgenden Hypothesen aufgestellt:

Für jeden, nur aus reversiblen oder pseudoreversiblen Veränderungen bestehenden Kreisprozess kann die Clausiussche Gleichung geschrieben werden:

$$\int \frac{dQ}{T} = 0. \tag{1}$$

Für jeden andern mit unendlicher Langsamkeit realisierbaren Kreisprozess kann die Ungleichung von Clausius geschrieben werden:

$$\int \frac{dQ}{T} > 0. \tag{2}$$

Aus diesen Prinzipien hatte ich eine Folgerung ableiten[2] zu können geglaubt, die ich hier erörtern will, indem ich voraussetze, dass das System ausser der absoluten Temperatur T durch eine einzige variable Normale x bestimmt sei.

Jedem Zustand (x, T) des Systems entspricht eine bestimmte Funktion $S(x, T)$, welche die scheinbare Entropie des Systems in diesem Zustande ist.

Für eine pseudo-reversible Änderung, bei der das System aus dem Zustand 0 in den Zustand 1 gelangt, gilt:

$$\int \frac{dQ}{T} + S(x_1 T_1) - S(x_0 T_0) = 0. \tag{3}$$

---

[1]) Nach dem Manuskript übersetzt von W. Böttger.

[2]) Sur les déformations permanentes et l'hystérèsis; 3e Mémoire: Théorie générale des modifications permanentes §§ 8, 9 und 10 (Mémoires in 4° de l'Académie de Belgique 54. 1897). — Diese Zeitschr. 22, 565—570 (1897); 23, 517—550 (1897); 33, 669—671 (1900).

Bei jeder andern möglichen Änderung hat man:

$$\int \frac{dQ}{T} + S(x_1 T_1) - S(x_0 T_0) > 0. \tag{4}$$

Aus dieser Ungleichung (4) hatte ich einige Folgerungen abgeleitet.

Später bemerkte ich jedoch[1]), dass von den Folgerungen einige nicht zulässig waren, so dass die Ungleichung aufgegeben werden musste, um die brauchbaren Sätze, die daraus abgeleitet worden waren, nach einer andern Methode aufzustellen[2]).

Die Ungleichung (4) kann jedoch nur unter gleichzeitigem Verzicht auf eine der Hypothesen, auf die jene begründet war, aufgegeben werden.

Auf den ersten Blick hatten wir für die Verwerfung der Ungleichheit (4) nur ein einziges Mittel gesehen, nämlich die Aufgabe der Ungleichung von Clausius (2) für irreversible Kreisprozesse, welche ein mit Hysteresis behaftetes System durchlaufen kann.

In einer neueren Notiz hat Hr. K. v. Wesendonck[3]) auf den zufälligen Charakter einer scheinbaren Voraussetzung aufmerksam gemacht. Der Beweis, welchen G. Kirchhoff[4]) in seinen Vorlesungen über die Wärmetheorie gegeben hat, zeigt, dass man den Sinn der Ungleichung (2) für einen nicht umkehrbaren unendlich langsamen Kreisprozess nicht umkehren kann, ohne gegen das fundamentale Axiom von R. Clausius zu verstossen; es ist klar, dass wenige Physiker sich dazu entschliessen würden, die Allgemeingültigkeit dieses Axioms aufzugeben, selbst nicht, um eine in andern Hinsichten sehr befriedigende Theorie zu stützen.

Eine genaue Analyse des Beweises, bei dem die Gleichung (4) erhalten wurde, hat ergeben, dass sich dieser Beweis auf eine andere Hypothese als die Ungleichheit (2) stützt, und das diese neue Hypothese mit viel mehr Berechtigung verworfen werden kann, wie die Ungleichung (2).

Zwischen den unendlich kleinen Änderungen dx, dT, dX der variablen Normalen x, der absoluten Temperatur T und des äussern Einflusses X besteht bei jeder unendlich kleinen realisierbaren Veränderung die Beziehung:

---

1) Diese Zeitschr. **31**, 91—99 (1900).

2) Sur les déformations permanentes et l'hystérèsis; 6e Mémoire: L'inégalité de Clausius et l'hystérèsis (Mémoires in 4° de l'Académie de Belgique **62**. 1902).

3) K. v. Wesendonck, Über die Ungleichung von Clausius und die sogenannten dauernden Änderungen. Drudes Ann. **9**, 1133—37 (1902).

4) Vorlesungen über die Theorie der Wärme, S. 58.

$$dX = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial t} dT + \frac{\partial^2 F}{\partial x^2} dx + f(x_1 X_1 T_0) |dx|.$$

Wenn diese Beziehung sich für ein gewisses System von Werten von dx, dT, dX verifizieren lässt, so kann es nicht für $-dx$, $-dT$ $-dX$ der Fall sein, so dass im allgemeinen eine realisierbare Veränderung nicht umkehrbar sein kann.

In jedem Falle besitzt eine in der Oberfläche der natürlichen Zustände

$$f(x, X, T) = 0$$

gezogene Linie, die den natürlichen Zustand 0 mit dem natürlichen Zustand 1 verbindet, die folgenden Eigenschaften[1]):

Man kann den Zustand 0 mit dem Zustand 1 durch eine gebrochene Linie verbinden, die aus einer unendlichen Zahl von unendlich kleinen Abschnitten besteht, die sich unendlich wenig von der Linie L entfernt, und die eine realisierbare Veränderung darstellt. Ebenso kann man vom Zustand 1 zum Zustande 0 eine gebrochene Linie führen, die aus einer unendlichen Zahl von unendlich kleinen Abschnitten besteht und ebenfalls eine realisierbare Veränderung darstellt.

Aus diesem Grunde haben wir die Linie L mit dem Namen pseudo-reversible Veränderung belegt, die meisten Überlegungen, die in der klassischen Thermodynamik für reversible Vorgänge gelten, können auf pseudoreversible Veränderungen ausgedehnt werden. Neben den pseudoreversiblen Veränderungen haben wir gewisse[2]) Vorgänge für reversible im eigentlichen Sinne angesehen.

Als solche haben wir jede Veränderung bezeichnet, bei deren Verlauf die Veränderungen von X und T so geregelt werden, dass die Variable x beständig denselben Wert behält; tatsächlich sind bei einer derartigen Veränderung die unendlich kleinen Änderungen dX, dT von X und T durch die Gleichung:

$$dX = \frac{\partial^2 F}{\partial x \partial T} dT \tag{7}$$

verknüpft, welche auch dann bestehen bleibt, wenn man die Vorzeichen von dX und dT ohne Veränderung ihrer absoluten Werte umkehrt.

Die Anwendung dieser im eigentlichen Sinne umkehrbaren Veränderungen spielte bei dem Beweise der Ungleichung (4) eine wichtige Rolle, wie aus dem folgenden hervorgeht[3]):

[1]) Diese Zeitschr. **22**, 565 (1897); **23**, 520 (1897) und besonders: Sur les déformations permanentes et l'hystérèsis; 6e Mémoire: L'inégalité de Clausius et l'hystérèsis (Mémoires in 4° de l'Académie Belgique **62**. 1902).

[2]) Diese Zeitschr. **22**, 568 (1897); **23**, 520 (1897).

[3]) Diese Zeitschr. **22**, 568 (1897).

M_0 M_1 bedeute eine realisierbare Veränderung, bei der das System aus dem Zustande M_0 (x_0, T_0, X_0) in den Zustand M_1 (x_1, T_1, X_1) gelangt.

Von dem Zustande M_0 aus lassen wir eine im eigentlichen Sinne reversible Veränderung stattfinden, durch die das System ohne Veränderung von x_0 in einen natürlichen Zustand N_0 (x_0, Θ_0, Ξ_0) gelangt.

Ebenso lassen wir von dem Zustande M_1 aus eine im eigentlichen Sinne umkehrbare Veränderung stattfinden, durch die das System ohne Veränderung von x_1 in einen natürlichen Zustand N_1 (x_1, Θ_1, Ξ_1) gelangt.

Schliesslich führen wir den natürlichen Zustand N_0 in den entsprechenden, N_1, durch eine pseudoreversible Veränderung über, welche durch eine in der Oberfläche der natürlichen Zustände gezogene Linie dargestellt wird.

Auf dem Kreisprozess M_0 M_1 N_1 N_0 M_0, der aus realisierbaren, reversiblen oder pseudoreversiblen Vorgängen besteht, kann man gemäss der vorausgeschickten Hypothese die Ungleichung (2) anwenden.

Anderseits kann auf die reversible oder pseudoreversible Zustandsänderung M_1 N_1 N_0 M_0 auf Grund eines frühern Beweises die Gleichung (3) angewendet werden.

Es ergibt sich hieraus, dass die Ungleichung (4) durch die realisierbare Zustandsänderung M_1 N_1 verifiziert wird.

Es ist klar, dass dieser Beweis hinfällig würde, und dass folglich die Richtigkeit der Ungleichung (2) und der Gleichung (3) nicht mehr die Richtigkeit der Ungleichung (4) bedingen würde, wenn wir die beiden Veränderungen N_0 M_0 M_1 N_1 nicht wie zwei reversible Veränderungen behandelten. Über diesen Punkt werden uns besonders die folgenden Betrachtungen aufklären.

Wir wollen voraussetzen, dass verfügt würde, die Temperatur T und die äussere Kraft X derart zu verändern, dass x konstant bleibt. Es leuchtet ein, dass das nicht vollständig streng gelingen wird. Vielmehr wird man T und X nur so verändern können, dass x nur sehr kleine Änderungen um einen bestimmten konstanten Wert x_0 erfährt. Die so verwirklichte Veränderung wird nicht streng mit einem Teile der Linie M_0 N_0 zusammenfallen; sie wird vielmehr durch eine gebrochene Linie dargestellt, die aus einer unendlichen Zahl unendlich kleiner Teile besteht, und die sich unendlich wenig von der Linie M_0 N_0 entfernen wird.

Diese realisierbare Veränderung, bei der x_0 fast unverändert bleibt, kann nur in einem bestimmten Sinne durchlaufen werden. Nach einem

Theorem, dass ganz zu Anfang[1]) aus der heute verworfenen Ungleichung (4) abgeleitet worden war, das wir aber seitdem[2]) ohne Benutzung jener Ungleichung abgeleitet haben, ist diese realisierbare Veränderung notwendig in dem Sinne beschrieben, dass der betreffende Punkt sich der Linie der natürlichen Zustände nähert.

Eine Veränderung, in deren Verlauf sich T und X so ändern, dass x einen unveränderlichen Wert behält, ist mithin nicht die gemeine Grenze von zwei realisierbaren Veränderungen in umgekehrtem Sinne; die realisierbaren Veränderungen, deren Grenze jene ist, erfolgen sämtlich in einem genau bestimmten Sinne; man darf somit jene Veränderung nicht als reversibel betrachten.

Das soeben Erörterte bezieht sich auch auf Systeme, die von einer beliebigen Zahl von Variabeln abhängen. Wir können somit den folgenden Satz aussprechen:

In einem mit Hysteresis behafteten System können pseudoreversible Veränderungen stattfinden, d. h. solche, die durch eine durch das Gebiet der natürlichen Zustände gelegte Linie dargestellt werden, aber keine im eigentlichen Sinne umkehrbaren Veränderungen.

Die beiden Vorgänge $M_0 N_0$, $M_1 N_1$ dürfen nach dem Vorhergehenden nur in dem Sinne $M_0 N_0$ und $M_1 N_1$ zurückgelegt werden. Der Verlauf $M_0 M_1 N_1 N_0 M_0$ schliesst eine Veränderung $N_0 M_0$ ein, die nicht realisierbar ist; derselbe kann nicht zurückgelegt werden, und die genannte Veränderung ist hinfällig.

Daher ist die Ungleichung (4) nicht mehr eine notwendige Folgerung der Ungleichung (2); wir können, da uns die Existenz von dauernden Veränderungen dazu nötigt, die Ungleichung (4) verwerfen und trotzdem die von Clausius aufgestellte Ungleichung (2) für alle geschlossenen Kreisprozesse aufrecht erhalten; diese ist durch den Beweis von Kirchhoff gestützt, der für unendlich langsame Kreisprozesse gilt, die von mit Hysteresis behafteten Systemen durchlaufen werden.

Durch diese Erörterung ist unsere Theorie der dauernden Änderungen vollständig sowohl gegen den von uns selbst, wie gegen den von Herrn K. von Wesendonck geltend gemachten Einwand gesichert.

Die Errichtung einer vollkommen logischen Theorie der dauernden Änderungen liess sich nicht ohne Verbesserung einiger anfechtbarer Einzelheiten vollziehen. Ein Physiker, der in seinen Diskussionen

[1]) Diese Zeitschr. 22, 574 (1897).

[2]) Sur les déformations permanentes et l'hystérèsis, 6e Mémoire: L'inégalité de Clausius et l'hystérèsis (Mémoires in 4° de l'Académie de Belgique 62. 1902).

nicht die vollkommene Höflichkeit des Herrn K. von Wesendonck nachahmt, und der einen Einwand für logischer hält, je brutaler die Art der Darlegung ist, hat eine lebhafte Vorhaltung gemacht. Man kann in der Tat nur staunen, dass ein derartiger Bau aus meinem Gehirn nicht ganz so vollendet hervorgegangen ist wie die vollständig bewaffnete Pallas Athene aus der Stirn des Zeus.

Herr K. von Wesendonck sagt am Ende seiner Abhandlung folgendes:

„Kennt man genauer einmal die sei es chemischen, sei es physikalischen Veränderungen, welche der Hysteresis, den Nachwirkungen zu Grunde liegen, so lassen sich alsdann vielleicht auch Möglichkeiten finden, zwei verschiedene Zustände eines mit solchen Eigenschaften behafteten Systems in umkehrbarer Weise in einander überzuführen, und also die Entropieänderung aufzugeben. Dann gilt aber stets für einen wirklichen Kreisprozess:

$$\int_0^1 \frac{dQ}{T} + S_1 - S_0 \geqq 0, \qquad (4 \text{ bis})$$

wenn S_1 und S_0 die wahren, nicht scheinbaren Entropiewerte für die Zustände 1 und 0 bedeuten.

Ich glaube gezeigt zu haben[1], dass die Ungleichung (4 bis) Folgerungen nach sich zog, die nicht nur nicht mit meiner Theorie der dauernden Änderungen, sondern auch nicht mit der Existenz selbst von wirklichen dauernden Veränderungen vereinbar wären. Nimmt man also den von Herrn K. von Wesendonck geltend gemachten Standpunkt ein, den wir soeben citiert haben, so muss man gleichzeitig einräumen, dass die dauernden Änderungen nicht verwirklichbar sind, sondern, dass es zusammengesetzte Erscheinungen sind, die noch in einfachere, nicht mehr mit Hysteresis behaftete Phänomene aufgelöst werden können.

Dieser Standpunkt kann anerkannt werden; er wird von vielen Physikern vertreten, und es kann weder a priori bewiesen werden, dass er notwendig richtig ist, noch dass er sicher falsch ist. Man kann nur wünschen, dass die Physiker, die diese Meinung vertreten, aus ihren Prinzipen zahlreiche erfahrungsmässig prüfbare Folgerungen ableiten mögen, während diejenigen, die die Hysteresis für real halten, ihrerseits dasselbe tun mögen. Die Erfahrung wird alsdann zwischen den beiden Lehren entscheiden.

---

[1]) Diese Zeitschr. **37**, 93 (1091).

Bordeaux, 11. Februar 1903.

Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur[1]).

Von

Carl Kullgren.

In seiner Arbeit über die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur hebt Arrhenius[2]) hervor, dass der Einfluss der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit nicht auf kinetischem Wege erklärt werden kann. Er weist darauf hin, dass die Vermehrung der Beweglichkeit bei den Molekülen, die eine Temperatursteigerung bewirkt, für die Gase nach der kinetischen Gastheorie nur $^1/_6$% per Grad beträgt, und dass, wenn, wie man vermuten kann, die Änderung bei den Flüssigkeiten einigermassen ähnlich ist, diese Vermehrung der Beweglichkeit der Moleküle offenbar keine Erklärung für die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur abgibt, welche oft bis zu 10—15% per Grad beträgt. Arrhenius macht daher bezüglich der Inversionsgeschwindigkeit die wohlbekannte Annahme, dass Rohrzucker zu einem geringen Teil aus aktiven Molekülen besteht, deren Anzahl stark mit steigender Temperatur anwächst. Hiervon ausgehend, gelangt er zu der Formel: $\varrho_{t_1} = \varrho'_{t_0} e^{A(T_1 - T_0) : T_1 T_0}$, wo ϱ_{t_1} und ϱ_{t_0} die Inversionskonstanten bei den Temperaturen t_1 und t_0, T_1 und T_0 die entsprechenden absoluten Temperaturen und A die halbe Umwandlungswärme bei der Verwandlung des Rohrzuckers in aktive Moleküle bedeutet.

Bei der Untersuchung der Einwirkung von Nichtelektrolyten auf die Verseifungsgeschwindigkeit des Äthylacetats[3]) bin ich zu der Auffassung gekommen, dass sich das Äthylacetat wie ein Elektrolyt verhält. Gleichzeitig zeigte ich, dass zwischen Natronlauge und Rohrzucker eine chemische Reaktion stattfindet, deren Gleichgewichtszustand berechnet wurde, und woraus dann die Dissociationskonstante des Rohrzuckers leicht festgestellt werden konnte.

---

[1]) Aus Öfvers. kgl. Vet.-Akad. Handl. Stockholm **1902**, Nr. 9.

[2]) Diese Zeitschr. **4**, 232 (1889).

[3]) Bihang t. Vet.-Akad. Handl. Stockholm **24**, Afd. II, Nr. 3; auch Diese Zeitschr. **37**, 613 (1901).

In einigen spätern Arbeiten hat auch Euler[1]) die Frage aufgenommen, ob die chemischen Verhältnisse der sogen. Nichtelektrolyte nicht am besten dadurch sich deuten liessen, dass sie als Elektrolyte behandelt würden. Ein Hindernis für eine solche Auffassung scheint nicht zu bestehen.

Denkt man an die ausserordentlichen Verschiedenheiten im Leitungsvermögen gelöster Körper, so kann man natürlich keinem Körper die Eigenschaft aberkennen, in gewissem Grade Elektrolyt zu sein. Es gilt dann, zahlenmässig diese seine Eigenschaft auszudrücken, um dann zu entscheiden, in welchem Grade sie das Verhalten des Körpers beeinflusst. So ist es bekanntlich beim Wasser geschehen.

Ich habe auf verschiedene Weise[2]) die Dissociationskonstante des Rohrzuckers zu bestimmen versucht und bekam dabei eine hinreichend gute Übereinstimmung. Wollte man versuchen, von diesem Wert für die Dissociationskonstante des Rohrzuckers aus die chemischen Umsetzungen desselben zu behandeln, und ich denke dabei vornehmlich an die vom physikalisch-chemischen Gesichtspunkt aus wichtigste, nämlich die Inversion, so ist im allgemeinen erforderlich, dass der Reaktionsmechanismus selbst zuerst festgestellt wäre, was ja nicht der Fall ist. Unter diesen Verhältnissen kann offenbar die so bestimmte Dissociationskonstante nun nicht zur Berechnung der Inversionsgeschwindigkeit in den Fällen verwendet werden, wo das Lösungsmittel durch Zusätze von Stoffen verändert wird. Dagegen ist es möglich, unter der Annahme, dass der Dissociationsgrad beim Rohrzucker sein Reaktionsvermögen bei der Inversion bestimmt, die Dissociationskonstante für Berechnungen in den Fällen zu verwenden, wo das Lösungsmittel dasselbe bleibt, also für die Bestimmung der Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Wenn wir da den Katalysator unberücksichtigt lassen, der ja in der gleichen Menge und fast völlig in dem gleichen Dissociationszustand bei zwei verschiedenen Temperaturen vorkommt, so können wir für die Inversionsgeschwindigkeit schreiben:

$$\frac{dx}{dt} = kd_1(A-x)d_2,$$

wo k eine Konstante, A die ursprüngliche Menge Rohrzucker, x die zur Zeit t umgesetzte und endlich d_1 und d_2 den Dissociationsgrad des

[1]) Vet. Akad. Handl. Stockholm; auch Diese Zeitschr. **36**, 405 u. 641 (1901).

[2]) Loc. cit. S. 615 u. 619; vgl. Kullgren, Studien über die Inversion: Diese Zeitschr. **41**, 413 (1902); auch mit Anwendung von Thomsens Untersuchung über die Einwirkung der Natronlauge auf das Drehungsvermögen des Rohrzuckers, welche Berechnung an anderer Stelle wiedergegeben wird.

Rohrzuckers und des Wassers bezeichnen. Die Menge des Wassers wird als konstant angesehen. Da die Ionenzahl in der Lösung dieselbe bleibt[1], so können an Stelle der Dissociationsgrade die proportionalen Grössen, die Dissociationskonstanten, eingeführt werden[2], wobei wir also erhalten:

$$\frac{dx}{dt} = k' K_R . K_W (A - x)$$

oder:

$$k' K_R . K_W = \frac{1}{t} \log \frac{A}{A - x} = \varrho_{t_1} \text{ (bei Temp. } t_1\text{)}.$$

Die Änderung von K_W mit der Temperatur kennen wir durch Kohlrausch und Heydweilers Untersuchung[3]; der Wert von K_R bei drei verschiedenen Temperaturen kann leicht erhalten werden[4] aus Madsens Bestimmungen[5], welche wie bei den meinigen durch Verseifungsversuche mit Natronlauge und Rohrzucker ausgeführt worden sind.

Die gesuchten Werte sind:

Temperatur	10·5°	$K_W = 0{\cdot}325 . 10^{-14}$	$K_R = 7{\cdot}24 . 10^{-14}$
„	26·6°	$K_W = 1{\cdot}23 . 10^{-14}$	$K_R = 20{\cdot}4 . 10^{-14}$
„	39·8°	$K_W = 3{\cdot}24 . 10^{-14}$	$K_R = 41{\cdot}8 . 10^{-14}$

Die faktische Vermehrung der Inversionskonstante kann berechnet werden mit Arrhenius' Formel ($A = 12810$), welche sich sehr nahe an die beobachteten Werte anschliesst.

Wir finden da, dass bei

den Temperaturen	10·5°		26·6°		39·8°
$K_R . K_W$ zunimmt in den Verhältnissen	1	:	10·66	:	57·6
während ϱ „ „	1	:	11·34	:	68·9.

Dieses Resultat weist mit Bestimmtheit darauf hin, dass die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit mit der Temperatur zum allergrössten Teil auf der Erhöhung der Dissociationskonstanten des Wassers und des Rohrzuckers beruht. Wären diese beiden letztern unabhängig von der Temperatur gewesen, so hätte bei den betreffenden Temperaturen die Inversionskonstante in den Proportionen 1 : 1·06 : 1·20 zunehmen müssen. Diese Vermehrung, die also der vermehrten Beweglichkeit der Moleküle entspräche, ist zwar etwas grösser, als man erwarten könnte, und scheint ausserdem mit der Temperatur zuzunehmen,

[1]) Vorausgesetzt wird natürlich, dass die Anzahl Ionen vom Rohrzucker und Wasser vernachlässigt werden kann, im Vergleich mit der Ionenzahl vom Katalysator.

[2]) Arrhenius, Diese Zeitschr. **5**, 7 (1890) und **13**, 408 (1894); vergl. Osaka, Diese Zeitschr. **36**, 539 (1902).

[3]) Wied. Ann. **53**, 209.

[4]) Kullgren, Diese Zeitschr. **41**, 421 (1902).

[5]) Diese Zeitschr. **36**, 290 (1901).

aber diese Verhältnisse können sehr wohl auf Fehlbestimmung der Dissociationsgrade des Wassers und des Rohrzuckers beruhen, da z. B. eine Erhöhung des Dissociationsgrades des Wassers bei 39·8° um 2% dieselbe Vermehrung in der Beweglichkeit der Moleküle per Grad bewirkt, wie sie bei der niedrigern Temperatur gefunden worden ist.

Hiermit ist also — wohl zum ersten Male — nachgewiesen worden, wie die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur der Hauptsache nach auf eine Änderung der Dissociationsverhältnisse der reagierenden Körper zurückgeführt werden kann.

Die Änderung der Inversionsgeschwindigkeit kann nun auf thermodynamischem Wege behandelt werden. Für die Dissociationskonstante des Rohrzuckers gilt die van't Hoffsche Formel:

$$\frac{d \log_{nat} K_R}{dT} = \frac{q_1}{2T^2},$$

wo q_1 die Dissociationswärme des Rohrzuckers ist, und für die Dissociationskonstante des Wassers ebenso:

$$\frac{d \log_{nat} K_W}{dT} = \frac{q_2}{2T^2},$$

wo q_2 die Dissociationswärme des Wassers ist.

Wir erhalten also:

$$\frac{d \log_{nat} K_R . K_W}{dT} = \frac{q_1 + q_2}{2T^2}.$$

Wird dann für die Änderung in kinetischer Hinsicht (welche für alle Körper in verdünnten Lösungen gleich gross sein dürfte) korrigiert, so kann also aus q_1 und q_2 die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur erhalten werden.

Stockholm, Technische Hochschule.

Über die Komplexbildung und einige physikochemische Konstanten der Quecksilberhaloide.

Von

Miles S. Sherrill.

Einleitung.

Es ist durch viele Beobachtungen festgestellt worden, dass sich Merkurihaloide mit den Ionen der Halogene zu komplexen Anionen vereinigen. So bemerkte Miahle[1]) schon vor vielen Jahren, dass Sublimat in Chloridlösungen viel löslicher ist als in reinem Wasser. Ferner fand er, dass sich Kalomel in konzentrierten Chlornatriumlösungen in allerdings nur geringem Masse unter Bildung von Merkurichlorid und Ausscheidung von metallischem Quecksilber auflöst. Durch Messungen der Löslichkeit von Kalomel in verschiedenen Chloridlösungen kamen Richards und Archibald[2]) zu dem Schlusse, dass das komplexe Anion $(HgCl_2)(Cl')_2$ sei. Zu derselben Ansicht wurden auch Le Blanc und Noyes[3]) geführt auf Grund von Bestimmungen der Gefrierpunktsänderungen, welche Zusätze von $HgCl_2$ zu verdünnten Chloridlösungen bewirken. Dieselben Autoren weisen ausserdem noch auf die mögliche Existenz der Komplexe $(HgCl_2)_2(Cl')_2$ und $(HgCl_2)(Cl')_3$ hin.

Jander[4]) hat zuerst durch Messung der Löslichkeitserhöhung, welche die Merkurihaloide durch die entsprechenden Alkalihaloide erfahren, quantitativ die Frage in Angriff genommen, welche Formeln diese anionischen Merkurihaloidkomplexe besitzen, und in welchem Betrage sie sich bilden. Seine Schlüsse, dass die Typen der Formel $(HgCl_2)(Cl')$ entsprechen, beruhen jedoch auf noch unbewiesenen Annahmen, die sich im folgenden als korrekturbedürftig herausstellen werden.

Dass jedoch die Typen der Komplexe auch in Lösung sehr mannigfaltig sind — wenn auch vielleicht einer derselben vorzugsweise vorhanden ist — lehrt schon die Tatsache, dass eine ganze Reihe verschiedener Komplexverbindungen in fester Form, namentlich beim

---

1) Journ. der Pharmazie **26**, 108; Ann. Chim. Phys. (3) **5**, 177 (1842).

2) Proc. of the Amer. Acad. **37**, 347 (1902); Diese Zeitschr. **40**, 385 (1902).

3) Diese Zeitschr. **6**, 389 (1890).

4) Inaug.-Dissert. Breslau 1902; Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 688 (1902).

Chlorid, bekannt sind, die nach dem Nernstschen Verteilungssatz auch zu endlichem Betrage in den Lösungen vorhanden sein müssen, aus denen sie sich abscheiden.

Bezeichnen wir das Merkurihaloid (Neutralteil)[1]) mit N, das Halogenion (Einzelion)[1]) mit X, so sind folgende feste Verbindungen bekannt (s. Dammer, Handbuch):

beim Chlorid ($X = Cl$): N_1X_1, N_1X_2; N_2X_1; N_3X_1; N_3X_1, N_3X_4; N_4X_2; N_2X_2.

beim Bromid ($X = Br$): N_1X_1, N_1X_2.

beim Jodid ($X = J$): N_1X_1, N_1X_2; N_2X_2; N_3X_2.

beim Cyanid ($X = CN$): N_1X_1; N_3X_4.

Wenn nun auch hiernach die Konstitution der Lösungen sehr kompliziert sein könnte, so wäre es doch nach anderweitigen Erfahrungen auch möglich, dass einer der Komplextypen besonders vorherrscht. So haben z. B. kürzlich Bodländer und Fittig[2]) nachgewiesen, dass in den Chlorsilberammoniaklösungen nur das komplexe Kation $Ag_1(NH_3)_2^{\cdot}$ nachweisbar ist, trotzdem sich aus den Lösungen bekanntlich Verbindungen mit den Kationen $Ag_2(NH_3)_3^{\cdot\cdot}$ und $Ag_1(NH_3)_3^{\cdot}$ abscheiden. Und besonders wichtig für uns ist der Nachweis von Le Blanc und Noyes[3]), dass Lösungen, aus denen $K(HgCl_2.Cl) + H_2O$ kristallisiert, nach ihren Gefrierpunkten ein Anion mit mindestens 3 Cl' auf ein $HgCl_2$ in überwiegender Menge enthalten müssen.

Die Auflösung der Merkurihaloide (wobei die Cyanverbindungen eingeschlossen seien) in Alkalihaloidlösungen vollzieht sich unter Komplexbildung nach folgender allgemeiner Gleichung:

$$m\,HgX_2 + n\,X' \rightleftarrows (HgX_2)_m(X')_n. \tag{1}$$

Aus dieser Gleichung können wir die Konzentrationen des komplexen Anions ausdrücken. Denn nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für das Gleichgewicht dieser Reaktion die Formel:

$$[(HgX_2)_m(X')_n] = K_1.[(HgX_2)]^m[X']^n. \tag{2}$$

Die eckigen Klammern bedeuten, wie üblich, die Konzentration der eingeschlossenen Molekelgattung in Molen pro Liter. Ferner ist K_1 die sogenannte Komplexkonstante, deren Bedeutung sich daraus ergibt, dass sie die Konzentration des komplexen Anions darstellt, wenn diejenigen des Neutralteiles, sowie des Einzelions gleich eins gemacht werden.

---

[1]) nach der Definition von Abegg und Bodländer, Zeitschr. für anorgan. Chemie **20**, 471 (1899).

[2]) Diese Zeitschr. **39**, 597 (1902).

[3]) Diese Zeitschr. **6**, 396 (1890).

Demnach hängt die Konzentration eines komplexen Anions, wie es aus dem Massenwirkungsgesetz aus Gleichung (2) hervorgeht, allein von der Grösse seiner Komplexkonstante und den Konzentrationen des Neutralteiles und des Einzelions ab. Nach Abegg-Bodländer[1]) ist anzunehmen, dass mit abnehmender Elektroaffinität die Neigung zur Komplexbildung zunimmt. Demnach sollte die Komplexkonstante von $HgCl_2$ über $HgBr_2$, HgJ_2 bis zum $Hg(CN)_2$ wachsen. Anderseits nimmt aber die Löslichkeit, d. h. die maximale Konzentration des Neutralteiles vom Chlorid bis zum Jodid ab, während sie beim Cyanid bedeutend grösser ist.

Wenn also für jedes der vier Halogene die Typen der verschiedenen Komplexe gleich wären, so sollten sich beim Cyanid die kompliziertesten Verhältnisse einstellen, da hier die Komplexkonstanten sehr gross sind, und die Konzentration des Neutralteils besonders hoch werden kann, während für die drei übrigen Haloide das Anwachsen der Komplexkonstante von Cl zu J mindestens zum Teil kompensiert werden muss durch die in derselben Richtung abnehmende maximale Neutralteilkonzentration.

Die interessanten in diesen Lösungen herrschenden Gleichgewichtserscheinungen zu studieren und womöglich die massgebenden Konstanten zu ermitteln, wie es ähnlich von Hellwig[2]) an Silbersalzen bereits versucht und teilweise durchgeführt ist, war auf Veranlassung von Herrn Prof. Abegg die Aufgabe vorliegender Arbeit.

Wie aus folgendem hervorgeht, hat sich in der Tat ein zahlenmässiger Vergleich der Neigung zur Komplexbildung auf verschiedenen Wegen gewinnen lassen.

Theoretischer Teil.

I. Löslichkeit der Merkurosalze. Es ist eine bekannte Tatsache, dass sich alle Merkurosalze in wässrigen Lösungen in metallisches Quecksilber und das entsprechende Merkurisalz zersetzen. Dieser Vorgang ist bereits von Behrend[3]) für das Jodür erwähnt, später ausführlich von Ogg[4]) und Abel[5]) untersucht worden und entspricht folgendem Gleichgewicht:

$$Hg_2^{\cdot\cdot} \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + Hg.$$

[1]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, 450 (1899).
[2]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 187 (1900).
[3]) Diese Zeitschr. **11**, 474 (1893).
[4]) Diese Zeitschr. **27**, 285 (1898).
[5]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **26**, 377 (1901).

Es ist nun interessant zu beobachten, dass die Zersetzung bei Gegenwart von Alkalihaloiden bedeutend weiter vor sich geht, so wie von Richards[1]) und Archibald[1]) für das Chlorid und besonders von Abegg und Frau Haber geb. Immerwahr[2]) für die andern Haloide nachgewiesen wurde. Bei der Einwirkung von Alkalihaloiden auf Merkurohaloid können wir nach diesen Arbeiten eine Erklärung für diese grössere Zersetzlichkeit darin finden, dass ein Teil der Zersetzungsprodukte in solcher Lösung durch chemische Bindung verschwindet. Es vereinigt sich nämlich das entstandene Merkurisalz mit dem Alkalisalze zu einem Komplex, wodurch die aktive Masse des freien am Gleichgewicht (3) direkt beteiligten Merkurisalzes verkleinert wird. Da in Gleichung (3) (siehe unten) die Konzentration des metallischen Quecksilbers als Bodenkörper konstant ist, so muss mit einer Verkleinerung der Merkurisalz-Konzentration eine Verkleinerung der Merkurosalz-Konzentration parallel laufen, d. h. das Merkurosalz bildet neues Merkurisalz (und *Hg*), bis das Gleichgewicht wieder erreicht ist. Zu demselben Gleichgewichtszustande gelangen wir natürlich auch durch Schütteln der Alkalimerkurihaloide mit Quecksilber, wie Abegg und Frau Haber[3]) konstatieren konnten.

Für die Gleichgewichte, welche ich im folgenden besprechen will, kommen folgende Formeln in Betracht:

Gleichgewichte	Gleichgewichtskonstante	
$Hg_2X_2 \rightleftarrows HgX_2 + Hg$	$K = \frac{[HgX_2]}{[Hg_2X_2]}$	(3)
$m\,HgX_2 + n\,X' \rightleftarrows (HgX_2)_m(X')_n$	$K_1 = \frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[(HgX_2)]^m[X']^n}$	(4)
$HgX_2 \rightleftarrows Hg^{\cdot\cdot} + 2X'$	$K_2 = \frac{[Hg^{\cdot\cdot}][X']^2}{[HgX_2]}$	(5)
$Hg_2X_2 \rightleftarrows Hg_2^{\cdot\cdot} + 2X'$	$K_3 = \frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}][X']^2}{[Hg_2X_2]}$	(6)

K_1 ist die oben schon erwähnte Komplexkonstante, K_2 ist die Dissociationskonstante des betreffenden Merkurisalzes, und K_3 diejenige des Merkurosalzes.

Zur Bestimmung der Formel des gebildeten Komplexes können wir verschiedene Methoden anwenden. Haben wir z. B. Merkurosalze als

---

[1]) Loc. cit., qualitativ bereits von Richards, Diese Zeitschr. **24**, 45 (1897) nachgewiesen und von Abel (loc. cit. 381) richtig gedeutet.

[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **8**, 688 (1902).

[3]) Siehe Abegg und Haber, loc. cit. S. 690.

Bodenkörper, d. h. ist die Konzentration dieses Salzes in der Lösung konstant, dann muss nach (3) auch die Konzentration des freien Neutralteiles HgX_2 konstant sein, d. h. das Merkurohaloid ist nach Abegg[1]) wie eine schwerer lösliche Modifikation des gewöhnlichen Merkurihaloids aufzufassen. Wenn wir nun die Menge des Einzelions variieren, dann muss die Beziehung gelten:

$$\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[X']^n} = K_1.[HgX_2]^m = K_4. \qquad (7)$$

Unter der Annahme, dass das gesamte gelöste Merkurihaloid in Komplexbindung sich befindet, können wir K_4 aus der Löslichkeit des Merkurosalzes berechnen. Es sei hier wie stets im folgenden a die Anfangskonzentration des Alkalihaloids, und c diejenige des im Komplex gebundenen Merkurihaloids, also hier die Löslichkeit des Merkurosalzes, so ist:

$$K_4 = \frac{\frac{c}{m}}{\left(a - \frac{n}{m}c\right)^n}, \qquad (8)$$

eine Beziehung, die sich aus Gleichung (4) und (7) ergibt. Hier und weiterhin ist vollständige Dissociation des Alkalihaloids und des gebildeten Komplexsalzes in die entsprechenden Ionen angenommen worden, was zwar nicht exakt ist, doch sicher nicht die Grössenordnung der Konstanten berühren kann. Setzen wir nun in Gleichung (8) für m und n Werte ein, welche eine Konstanz des Ausdruckes bewirken, so ist dadurch die Formel des Komplexes gegeben.

II. Die Messung der E. K. von Konzentrationsketten des Typus Hg | (Merkurihaloidlösung)$_1$ | (Merkurihaloidlösung)$_2$ | Hg bietet eine andere Methode, welche von der Konstanz der Konzentration des Neutralteiles unabhängig ist.

Diese Methode ist aber für die Haloide Cl, Br, J nur bei solchen Merkurisalzkonzentrationen anwendbar, die in maximo der Löslichkeit des Merkurosalzes entsprechen, da bei höhern Konzentrationen der Überschuss beim Kontakt mit der Hg-Elektrode sich ausscheiden würde.

Aus den E. K. lässt sich nun nach der Bodländerschen Methode[2]) m, und im Anschluss daran auch n berechnen, indem man nämlich die Molekularkoeffizienten der am Gleichgewicht beteiligten Ionen aus den mit ihnen durch das Massenwirkungsgesetz verknüpften Metallionenkonzentrationen ermittelt.

---

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie 8, 690 (1902).

[2]) Festschrift zum siebzigsten Geburtstage von Dedekind. Braunschweig 1901. Siehe auch Diese Zeitschr. 39, 597 (1902).

Für jede Merkurisalzlösung muss nämlich eine Gleichung der Form gelten:

$$\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[Hg^{\cdot\cdot}]^m[X']^{2m+n}} = K_5 = \frac{K_1}{K_2{}^m}, \text{ also } [Hg^{\cdot\cdot}]^m = \frac{1}{K_5} \cdot \frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[X']^{2m+n}}. \quad (9)$$

Daraus ergibt sich für zwei Lösungen 1 und 2:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]_1[X']_2{}^{2m+n}}{[(HgX_2)_m(X')_n]_2[X']_1{}^{2m+n}}\right)^{\frac{1}{m}}. \quad (10)$$

Mit den vorhin eingeführten Bezeichnungen (siehe vorige Seite) wird hieraus:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{c_1(a_2 - \frac{n}{m}c_2)^{2m+n}}{c_2(a_1 - \frac{n}{m}c_1)^{2m+n}}\right)^{\frac{1}{m}}. \quad (11)$$

Wählt man die Konzentration des Einzelions in beiden Fällen gleich, so wird:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{c_1}{c_2}\right)^{\frac{1}{m}}. \quad (12)$$

Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn man c_1 und c_2 gegen $a_1 = a_2$ sehr klein macht, d. h. mit Lösungen arbeitet, die an Quecksilbersalz sehr verdünnt sind.

Da nun nach der Nernstschen Formel: $E_{25^0} = 0{\cdot}0295 \log \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}$ ist, so ergibt sich aus (12): $E = \frac{0{\cdot}0295}{m} \log \frac{c_1}{c_2}$, und daraus folgt:

$$m = \frac{0{\cdot}0295}{E} \log \frac{c_1}{c_2}. \quad (13)$$

m muss natürlich eine ganze Zahl sein.

Hat man m festgestellt, so lässt sich durch Messung der E. K. irgend einer andern Kette, wo die Konzentrationen der Einzelionen verschieden sind, in analoger Weise der Wert von n aus Gleichung (11) berechnen. Diese komplizierte Gleichung lässt sich am einfachsten durch Probieren auflösen, was dadurch sehr erleichtert wird, dass n ebenfalls eine ganze Zahl sein muss.

Unter Annahme der so gefundenen Formel kann man dann nach Gleichung (2) das Verhältnis $\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}$ und damit die E. K. jeder beliebigen solche Ketten berechnen und durch Vergleich der gefundenen und der berechneten Werte entscheiden, wie weit diese Formel für andere Verdünnungen noch gültig ist.

Um die Konstante K_5 aus Gleichung (9) für alle drei Halogenverbindungen in ihrem absoluten Wert feststellen zu können, ist es erforder-

lich, die Konzentration der Merkuriionen zu kennen. Luther[1]) hat aus Versuchen von Ogg[2]) das „absolute“ Potential $^1/_{10}$-norm. $Hg_2(NO_3)_2$ in $^1/_{10}$-norm. HNO_3 zu — 1·016 Volt berechnet. Daraus ergibt sich das Potential gegen die Normalelektrode zu — 0·456 Volt. Indem wir nach Morse[3]) für das Merkurinitrat in $^1/_{10}$-norm. Lösung (mit $^1/_{10}$-norm. HNO_3) den Dissociations- grad 0·4 annehmen, und nach Ogg[2]) und Abel[2]) den Dissociationsgrad des Merkuronitrats dem des Merkurinitrats in gemeinsamer Lösung gleichsetzen, erhalten wir mittels der Nernstschen Formel[4]):

$$0·466 = 0·0295 \log \frac{0·04}{[Hg_2^{\cdot\cdot}]_{NE}},$$

und daraus die Konzentration der Merkuroionen in der Normalelektrode:

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}]_{NE} = 6·3.10^{-18}.$$

Nach Messungen von Abel[2]) ist nun das Verhältnis der Merkuro- zu den Merkuriionen $\frac{[Hg_2^{\cdot\cdot}]}{[Hg^{\cdot\cdot}]}$ beim Gleichgewicht mit Hg gleich 120, woraus sich die Konzentration der Merkuriionen in der Normalektrode ergibt:

$$[Hg^{\cdot\cdot}]_{NE} = 5·3.10^{-20}.$$

Unter Zugrundelegung dieser Werte lassen sich die Konzentrationen der Merkuriionen in den Lösungen, welche wir gegen die Normalelektrode geschaltet haben, nach der Nernstschen Formel für Konzentrationsketten berechnen[5]). Durch Einsetzen der so gefundenen Werte in Gleichung (9) erhalten wir die Konstante K_5 für die Komplexbildung aus Merkuri- und Halogenionen, welche wir so für die drei Halogene vergleichen können.

Im Falle, dass Merkurosalz als Bodenkörper vorhanden ist, können wir ferner mit Hilfe des eben gefundenen Wertes $[Hg_2^{\cdot\cdot}]_{NE}$ das Löslichkeitsprodukt dieses Salzes berechnen, da die Halogenionenkonzentration

---

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 402 (1902). [2]) Loc. cit.

[3]) Diese Zeitschr. **41**, 714 (1902).

[4]) Hierbei wurde nach dem Vorgang von Wilsmore (Diese Zeitschr. **35**, 306. 1900) für die Diffusionskette als ungefähr richtige Korrektion 0·010 Volt benutzt, wodurch der Wert 0·456 in 0·466 verändert wird. Dieser Wert kann wenigstens als nahezu richtig gelten, so dass die hieraus berechneten Quecksilberionenkonzentrationen der Grössenordnung nach zutreffen werden. Eine Bestimmung der gleichen Konzentrationskette von Behrend (l. c.) weicht von der oben benutzten Zahl erheblich ab. Die Behrendsche Zahl hat Wilsmore zu einer Löslichkeitsberechnung des Hg_2Cl_2 benutzt; wir haben dieses Resultat nicht acceptiert, da die zu Grunde liegende Messung nach unsern und andern Befunden (siehe S. 735 und 739) zweifelhaft erscheint.

[5]) Natürlich mit der gleichen prozentischen Unsicherheit im Absolutwert, wie die der Normalelektrode.

bekannt ist, und die $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration aus der E. K.-Messung hervorgeht.

Ist weiter die Komplexkonstante K_1 für die Bildung des Komplexes aus Neutralteil und Einzelion bekannt, so lässt sich die Dissociationskonstante K_2 des Merkurihaloids aus Gleichung (9) berechnen. Es ist nämlich:

$$K_2 = \left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{\frac{1}{m}}. \tag{14}$$

Wir haben schon auf Seite 9 darauf hingewiesen, dass das Merkuricyanid ein etwas anderes Verhalten hat, als die andern Haloide. Ein weiterer Unterschied besteht darin, dass dasselbe sich nicht merklich mit metallischem Quecksilber zu Merkurocyanid umsetzt. Denn während bei den Haloidverbindungen zuerst das Löslichkeitsprodukt der Merkurosalze bei steigender Quecksilberkonzentration der Lösung erreicht wird, wie Abel[1]) bereits auseinandersetzt, so wird bei den Cyanverbindungen dasjenige des Merkurisalzes zuerst erreicht. Es scheidet sich nämlich beim Zusammenbringen von KCN und $Hg_2(NO_3)_2$ nicht Quecksilbercyanür ab, sondern man erhält Quecksilbercyanid und metallisches Quecksilber.

Aus diesem Grunde können wir beim Cyanid die Messungen der E. K. bis zur Sättigung an $Hg(CN)_2$ fortsetzen, und so die Richtigkeit der Formel für das Komplexanion in weitern Grenzen prüfen, als bei den andern Haloiden. Es ist jedoch zu beachten, dass dann die Konzentration des freien Neutralteiles im allgemeinen in Betracht zu ziehen ist, die wir bisher als verschwindend vernachlässigen konnten. Denn während bei sehr kleiner $Hg(CN)_2$-Konzentration das ganze freie Merkurisalz in den Komplex verschwindet, so werden umgekehrt bei der sehr hohen Sättigungskonzentration des Merkuricyanids so gut wie sämtliche Cyanionen zur Komplexbildung aufgebraucht. Für den erstern Fall wenden wir die Formeln an, welche für andere Haloide gelten, während für den Fall der Sättigung die Gleichungen erst entwickelt werden sollen.

Wir gehen von Gleichung (10) aus, in welcher uns die Konzentrationen der Komplexionen bekannt sind, weil sie nach Gleichung (4) gleich der Anfangskonzentration a des Alkalisalzes dividiert durch n sind. Das Verhältnis der sehr kleinen Konzentrationen der Einzelionen $\frac{[CN']_2}{[CN']_1}$ ergibt sich aus Annahme der Beziehung:

$$[Hg^{\cdot\cdot}][CN']^2 = K,$$

die das Löslichkeitsprodukt darstellt.

[1]) Loc. cit. S. 379.

Danach ist in an $Hg(CN)_2$ gesättigten Lösungen:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \frac{[CN']_2^2}{[CN']_1^2} \text{ oder } \frac{[CN']_2}{[CN']_1} = \left(\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}\right)^{1/2}. \qquad (15)$$

Setzt man diesen Wert in die rechte Seite der Gleichungen (10) ein, unter gleichzeitiger Berücksichtigung, dass die Konzentrationen der Komplexe durch resp. $\frac{a_1}{n}$ und $\frac{a_2}{n}$ dargestellt werden, so erhält man:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{a_1}{a_2}\left(\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}\right)^{\frac{2m+n}{2}}\right)^{\frac{1}{m}}$$

und daraus:

$$\frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2} = \left(\frac{a_2}{a_1}\right)^{\frac{2}{n}}. \qquad (16)$$

Da nun die E.K. dieser Kette mit den Cyanidkonzentrationen a_1 und a_2 nach der Nernstschen Formel:

$$E = 0{\cdot}0295 \log \frac{[Hg^{\cdot\cdot}]_1}{[Hg^{\cdot\cdot}]_2}$$

ist, so wird aus (16):

$$n = \frac{0{\cdot}059}{E} \log \frac{a_2}{a_1}. \qquad (16a)$$

Es ist also aus den $Hg(CN)_2$-gesättigten Ketten lediglich n, aber nicht m zu entnehmen, was molekulartheoretisch darin begründet liegt, dass die Konzentration des Neutralteils als Bodenkörper nicht variiert und daher bei jeder seinem Molekularfaktor in der Reaktionsgleichung entsprechenden Potenz eine Konstante ergeben muss.

III. Gefrierpunkte. Die so gewonnenen Resultate können nun weiter ergänzt werden durch die Untersuchung der Änderungen des Gefrierpunktes, welche Zusätze von Merkurihaloiden und Merkuricyanid zu den entsprechenden Alkalisalzen hervorbringen. Auf diese Weise war es möglich, die oben gefundenen Resultate zu bestätigen, und zugleich konzentriertere Lösungen zu untersuchen, welche wegen der Abscheidung von Merkurohaloid der elektromotorischen Kraftmessung mit Hg-Elektroden nicht zugänglich sind. Die wohlbekannte Theorie der Gefrierpunkte braucht hier nicht weiter auseinandergesetzt zu werden.

IV. Löslichkeiten und Verteilungen. Anderseits bieten auch Löslichkeits- und Verteilungsversuche uns die Möglichkeit, einen Einblick in die Konstitution der Komplexanionen zu gewinnen.

Es sei a wieder die Anfangskonzentration des Alkalisalzes und c diejenige des gebundenen Merkurihaloids, während b diejenige des freien

Merkurihaloids, also des Neutralteiles darstellt. Durch Einsetzen dieser Grössen in Gleichung (4) erhalten wir dann:

$$K_1 = \frac{\frac{c}{m}}{b^m(a - \frac{n}{m}c)^n}, \tag{17}$$

a ist jedesmal gegeben, während b entweder durch Löslichkeits- oder Verteilungsversuche bestimmt werden kann. Im ersten Falle bestimmt man die Löslichkeit in reinem Wasser und in der betreffenden Alkalilösung. Die Differenz, d. h. die Löslichkeitszunahme muss gleich c sein, während die Löslichkeit in reinem Wasser gleich b, also für konstante Temperatur invariabel ist.

Von grösserer Ausdehnung sind die Verteilungsversuche, weil hier auch die Konzentration des Neutralteiles und nicht nur diejenige des Einzelions variiert werden kann. Haben wir nämlich neben der wässrigen Lösung ein zweites, mit Wasser nicht mischbares Lösungsmittel, so verteilt sich das gelöste Merkurihaloid nach dem Nernstschen Verteilungssatze derart zwischen den beiden Flüssigkeiten, dass bei gleicher Molekulargrösse die Konzentration des Merkurihaloids in dem neuen Lösungsmittel proportional der Menge des in der wässrigen Lösung in freier Form vorhandenen Neutralteiles ist. Hierbei wird natürlich vorausgesetzt, dass weder Alkalihaloid, noch Komplexsalz in die zweite Flüssigkeit übertritt. Diese Bedingungen werden in passender Weise von Benzol, bei Cyanid durch Äther erfüllt.

Es ist jedoch zu beachten, dass Gleichung (17) nur für solche Fälle mit genügender Sicherheit anzuwenden ist, in denen die Konzentration der Einzelionen nicht zu gering ist. Denn sonst bewirkt ein kleiner Fehler in der Bestimmung von c einen ausserordentlich grossen für das Einzelion, welcher, da er noch in die n-te Potenz erhoben wird, den ganzen Ausdruck unsicher machen muss. Bei annähernder Sättigung an Merkurihaloid treffen diese ungünstigen Umstände ein, weil dann, sei es die Konzentration des Neutralteiles, sei es die Tendenz zur Komplexbildung, genügt, um das Einzelion beinahe zu verbrauchen. Aus diesem Grunde ist auch die Ansicht Janders[1]) nicht ganz einwandsfrei, dass $\frac{a}{c}$ konstant sei, weil $n = 1$ wäre. Die Bedingung, dass $\frac{a}{c}$ angenähert konstant wird, ergibt sich viel mehr für seine Versuche, bei welcher die

[1]) Loc. cit.

Konzentration der freien Halogenionen sehr klein war, daraus, dass nahezu $\frac{a}{c} = \frac{n}{m}$ ist; denn falls keine freien Halogenionen mehr vorhanden sind, muss $\frac{a}{c} = \frac{n}{m}$ werden.

Dieselben Überlegungen lassen sich auf die Verteilungsversuche anwenden. Hier aber wird nicht nur für Sättigung, sondern auch für an Merkurihaloid sehr verdünnte Lösungen der Ausdruck (17) unbestimmt, weil in diesem Falle b ausserordentlich unter den Versuchsfehlern leidet. Demnach können nur diejenigen Versuche mit Zutrauen betrachtet werden, bei denen die Merkurisalzkonzentration sich zwischen diesen beiden Extremen hält. Hier tritt aber schliesslich noch als Komplikation das gleichzeitige Vorhandensein mehrerer Komplextypen auf, die es verbietet, besseres als Annäherungswerte für die Komplexkonstante des vorwiegenden Typus zu gewinnen.

Experimenteller Teil.

Methoden.

Die Versuche sind sämtlich (im Thermostaten) bei 25° ausgeführt. Die Salze waren rein (von Kahlbaum bezogen).

Die Messungen der E. K. wurden nach der üblichen Kompensationsmethode ausgeführt, wobei ein Kapillarelektrometer nach Ostwald als Nullinstrument diente. Im Hauptstromkreis wurde ein Siemens & Halskesches Präzisionsvoltmeter von genau 60 Ω und ein Präzisionsrheostat von Hartmann & Braun benutzt, von dessen passend gewählten Widerständen die kompensierende Spannung abgezweigt und durch Stöpselung reguliert wurde[1]).

Um die Gefrierpunktserniedrigungen zu bestimmen, legte ich den Schmelzpunkt einer bekannten Alkalihaloidlösung fest, versetzte darauf die Lösung mit verschiedenen Mengen Merkurisalz und machte neue Bestimmungen des Gefrierpunktes dieser Lösungen.

Um die Löslichkeit der Merkurihaloide (resp. des Cyanids) zu bestimmen, schüttelte ich eine Alkalihaloidlösung von bekanntem Gehalte im Thermostaten durchschnittlich 12 Stunden und wog das gelöste Merkurisalz als HgS. Um dem Resultate noch grössere Sicherheit zu verleihen, ging ich mehrfach auch noch von übersättigten Lösungen aus. Demnach können diese Werte, da sie unter sich gut übereinstimmen, als genau betrachtet werden.

---

[1]) Vergl. Bose, Physik. Zeitschr. 2, 152 und Lindeck, ebenda S. 217 (1900/01).

Zur Ausführung der Verteilungsversuche wurde ein gewisses Quantum einer bekannten Alkalimerkurihaloidlösung mit einem gemessenen Quantum Benzol versetzt und geschüttelt, nachdem das Gleichgewicht erreicht war, was, nach einem Versuche zu schliessen, bereits innerhalb 1 Stunde eintrat, dann blieb die Flüssigkeit ruhig stehen, bis sie sich in zwei Schichten gesondert hatte[1]). Darauf wurde ein bestimmtes Volumen Benzol herausgenommen und in ein Abdampfschälchen aus Jenaer Hartglas gegeben. Um eine Verflüchtigung des Merkurihaloids zu vermeiden, die schon bei ca. 60° merklich wird, wurde das Benzol bei gewöhnlicher Temperatur unter einer Luftpumpenglocke verdunstet, in die eine Kapillare bis fast auf den Boden führte. Durch ein zweites weiteres Rohr wurden die Benzoldämpfe abgesaugt, was um so schneller ging, da infolge des langsamen Luftzutrittes durch die Kapillare der Luftdruck stark vermindert war. Durch Wägung der Schälchen konnte der Gehalt des Benzols an Merkurihaloid festgestellt werden.

Die ersten Verteilungsversuche wurden mit technischem Benzol ausgeführt, das beim Schütteln mit einer wässrigen Lösung von Sublimat allmählich einen weissen Körper bildete, welcher neben Quecksilbersalz höchst wahrscheinlich Thiophen enthielt. Beim Schütteln mit einer Alkalimerkurichloridlösung trat diese Erscheinung nicht auf, was möglicherweise auf die Zurückdrängung der Hydrolyse des Merkurisalzes durch das anwesende Kaliumchlorid zurückzuführen ist. Deshalb wurde der Verteilungskoeffizient zwischen Wasser und Benzol einfach als das Verhältniss der Löslichkeiten in den beiden Flüssigkeiten bestimmt. Eine Anzahl Verteilungsbestimmungen von mit $HgCl_2$ nahezu gesättigten schwachen Kaliumchloridlösurgen ergab jedoch grössere Gewichtsmengen von Quecksilbersalz im Benzol, als die Sublimatlöslichkeit betrug. Da das Komplexsalz, wie durch spezielle Versuche sichergestellt, in Benzol ganz unlöslich ist, so muss die Vergrösserung der Löslichkeit des Quecksilbersalzes auf jene Thiophenverbindung zurückzuführen sein, welche sich in der Lösung befindet, und einen eigenen Verteilungskoeffizienten besitzt. Infolgedessen sind diese Versuche mit einem Fehler behaftet, welcher der $HgCl_2$-Konzentration parallel läuft, aber mit wachsender KCl-Konzentration abnimmt. Der Maximalfehler wurde bei der Sättigung zu ca. 20% gefunden. Diese fehlerhaften Versuche wurden natürlich ausgeschlossen. In den übrigen Fällen habe ich für die Versuche thiophenfreies Benzol verwendet, bei dem sich diese Übelstände nicht zeigten.

[1]) Es wurde immer ca. 5 Stunden geschüttelt und ca. 2 Stunden stehen gelassen.

Resultate.

a. $Hg(CN)_2$ in KCN-Lösung.

Die Löslichkeit des $Hg(CN)_2$ in reinem Wasser ist 0·44 Mol/l bei 25°.

E. K.-Messungen.

Bei den Lösungen, welche an $Hg(CN)_2$ sehr verdünnt waren, blieb die gegen die Normalelektrode gemessene E. K. keineswegs konstant, sondern fiel ziemlich schnell und andauernd mit der Zeit. Beim Durchleiten von Luft durch die Lösung fiel sie erheblich schneller. Diese Tatsache ist vielleicht auf eine partielle Oxydation des KCN zu $KCNO$ zurückzuführen, welche das Gleichgewicht verschiebt. Bei den in der Tabelle angegebenen Messungen blieb das Potential einigermassen konstant. Die Cyanidelektrode war gegen die Normalelektrode (N. E.) stets Lösungselektrode. Da bei den übrigen Merkurisalzen sich das Gleichgewicht momentan einstellte, so wurde hier in jedem Falle die erste Messung als richtig betrachtet. Wegen der Ungenauigkeit der Messungen von Lösungen, welche an $Hg(CN)_2$ sehr arm sind, liess sich der Wert von m nach dem Bodländerschen Prinzip nicht genau berechnen. Ein Mittelwert war kleiner als das mögliche Minimum 1. Es wird sich weiter unten herausstellen, dass den Merkurihaloiden in dieser Verdünnung der Komplex von der allgemeinen Formel $(HgX_2)(X')_2$ entspricht. In Analogie damit wurde hier das Vorhandensein des Komplexanions angenommen.

Tabelle 1.

	Konzentration KCN	Konzentration $Hg(CN)_2$	E. K. gegen N. E.	E. K. gegen 1	E. K. ber. für $Hg(CN)_2(CN')_2$	Konzentr. $Hg^{\cdot\cdot}$	$K_5 = \frac{[Hg(CN)_2 . (CN')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}](CN')^4}$
1.	0·049	0·01247	0·519	0·00	0·00	$1{\cdot}3 . 10^{-37}$	$2{\cdot}8 . 10^{41}$
2.	0·0983	0·01247	0·575	0·056	0·057	$1{\cdot}7 . 10^{-39}$	2·5 „
3.	0·0983	0·02493	0·547	0·028	0·027	$1{\cdot}7 . 10^{-38}$	2·7 „
4.	0·1965	0·01247	0·616	0·097	0·102	$0{\cdot}7 . 10^{-40}$	2·1 „
5.	0·1965	0·02493	0·600	0·081	0·084	$2{\cdot}5 . 10^{-40}$	2·2 „
6.	0·1965	0·04985	0·574	0·055	0·054	$1{\cdot}8 . 10^{-39}$	3·2 „
							$2{\cdot}5 . 10^{41}$

Aus diesen Zahlen ist ersichtlich, dass bei diesen Verdünnungen ohne Zweifel hauptsächlich $Hg(CN)_2 \cdot (CN')_2$ vorhanden ist.

Es fragt sich nun, ob durch Vermehrung der Konzentration des Neutralteiles auch andere Komplextypen zum Vorschein kommen. Um diese Frage zu beantworten, wurde die E. K. zweier KCN-Lösungen bei Sättigung mit $Hg(CN)_2$ gemessen.

$$Hg \left| \begin{array}{c} 0{\cdot}0985\,KCN \\ \text{an } Hg(CN)_2 \text{ gesättigt} \end{array} \right| \begin{array}{c} 0{\cdot}197\,KCN \\ \text{an } Hg(CN)_2 \text{ gesättigt} \end{array} \right| Hg$$

E. K. gef. 0·016; E. K. ber. für $(Hg(CN)_2)_m(CN') = 0{\cdot}017$.

Nach Formel (16a) können wir nun n berechnen, und es ergibt sich der Wert $n = 1{\cdot}05$, d. h. es ist der Komplex $(Hg(CN)_2)_m CN'$, wobei bemerkt sei, dass wir m nicht berechnen können. Dass jedoch auch hier wie in den verdünnten Lösungen $m = 1$ ist, wird sich weiter unten zeigen. Die Übereinstimmung der gefundenen und für $(Hg(CN)_2)_m(CN')$ berechneten E. K. ist vollkommen und kann zugleich als Bestätigung für die in der Ableitung S. 15 gemachte Annahme gelten, dass die Dissociation des $Hg(CN)_2$ in $Hg^{\cdot\cdot}$ und $2\,CN'$ dem Massenwirkungsgesetz folgt nach der Gleichung

$$K = [Hg^{\cdot\cdot}][CN']^2.$$

Gefrierpunktsmessungen.

Um die aus den E. K.-Messungen gezogenen Schlüsse zu erweitern, wurden nun Gefrierpunktsmessungen angestellt, und zwar bei zwei verschiedenen KCN-Konzentrationen.

Tabelle 2.

Konzentration KCN	Gesamt-$Hg(CN)_2$-Konzentration	Konzentration Diff.	Gefrierpunkt	Erhöhung	Erhöhung / 1·85 Vermind. der Mol.-Zahl
0·1965	0·00		— 0·704		
0·1965	0·0476	0·0476	— 0·608	0·096	0·052 [1]
0·1965	0·0953	0·0476	— 0·534	0·074	0·04
0·1965	0·1905	0·095	— 0·678	— 0·144	— 0·078
0·1965	0·3910	0·191	— 0·990	— 0·312	— 0·168
0·50	0·00		— 1·745		
0·50	0·21	0·21	— 1·280	0·465	0·25 [1]
0·50	0·30	0·09	— 1·296	— 0·016	— 0·009
0·50	0·36	0·06	— 1·410	— 0·114	— 0·062
0·50	0·42	0·06	— 1·507	— 0·097	— 0·052
0·50	0·50	0·08	— 1·653	— 0·146	— 0·079

In der obigen Tabelle ist zunächst zu bemerken, dass bis zu einem Zusatz von ½ Mol $Hg(CN)_2$ auf ein Mol KCN eine **Erhöhung** des Gefrierpunktes der KCN-Lösung eintritt. Beim Vergleich der 3. und 6. Kolumne geht hervor, dass auf 1 Mol $Hg(CN)_2$ 2 Mol CN' verschwinden. Demnach geht zunächst in der KCN-Lösung die gesamte Anzahl der Mole pro Mol $Hg(CN)_2$ um 1 Mol zurück, was durch die Erhöhung des Gefrierpunktes angezeigt wird.

Weitere Zusätze von Merkuricyanid bewirken eine **Erniedrigung** des Gefrierpunktes, deren Betrag wie wiederum durch Vergleich der 3. und 6. Kolumne ersichtlich ist, innerhalb der Versuchsfehler der Menge

[1]) Über die zu grossen Erhöhungen vergl. unten S. 737.

des hinzugefügten $Hg(CN)_2$ äquivalent ist. Dies lässt sich auf mehrere Weisen erklären. Es könnte erstens sein, dass das hinzukommende $Hg(CN)_2$ einfach frei verbleibt und dadurch eine entsprechende Erniedrigung hervorbringt. Zweitens könnte das $Hg(CN)_2$ mit dem schon vorhandenen Anion $Hg(CN)_2.(CN')_2$ nach der Gleichung:

$$Hg(CN)_2(CN')_2 + Hg(CN)_2 = 2\,Hg(CN)_2CN'$$

reagieren, wodurch aus 1 Mol $Hg(CN')_2(CN')_2$ 2 Mol $Hg(CN)_2.(CN')$ in der Lösung entstehen; dann würde ebenfalls die gesamte Anzahl Mol pro Mol $Hg(CN)_2$ um eins vermehrt. Drittens könnten beide Wirkungen gleichzeitig stattfinden.

Löslichkeitsversuche.

Wäre die erste Annahme allein die Ursache der Erniedrigung, so wäre gemäss der Gleichung $Hg(CN)_2 + 2\,CN' = Hg(CN)_2(CN)_2''$ zu erwarten, dass die Löslichkeitserhöhung, welche die KCN-Lösung reinem Wasser gegenüber hervorbringt, $= {}^1/_2\,KCN$ wäre, da dann die Komplexbildungstendenz der CN'-Ionen befriedigt wäre. Wären anderseits die Erniedrigungen auf die Bildung des komplexen Anions $Hg(CN)_2.CN'$ zurückzuführen, so müsste die Löslichkeitserhöhung jedenfalls $> {}^1/_2\,KCN$ sein, und würde $= KCN$ für den extremen Fall quantitativer Bildung von 2 $Hg(CN)_2CN'$ aus $Hg(CN)_2(CN')_2 + Hg(CN)_2$.

In diesem Sinne wurde die Löslichkeit des $Hg(CN)_2$ in Wasser und in drei verschiedenen Konzentrationen von KCN bestimmt.

Tabelle 3.

Konzentration *KCN*	Löslichkeit	Löslichkeitserhöhung
0·00	0·44	0·00
0·0493	0·4855	0·0455
0·0985	0·5350	0·095
0·1970	0·627	0·187

Aus der nahen Übereinstimmung von Kolumne 1 und 3 geht also hervor, dass bei diesen Verdünnungen der Komplex $Hg(CN)_2.CN'$ sich praktisch quantitativ bildet.

Die Ergebnisse der Gefrierpunktsmessungen und der Löslichkeitsversuche ergänzen also die aus den E. K.-Messungen gezogenen Schlüsse dahin, dass bei Sättigung mit $Hg(CN)_2$ $m = 1$ sich ergibt.

Verteilungsversuche.

Da gemäss den vorhergehenden Versuchen die Komplexbildung so gut wie quantitativ verläuft, so konnten Verteilungsversuche auch nicht zur Feststellung einer Komplexdissociation benutzt werden, dagegen

konnten sie bestätigen, dass wirklich alles $Hg(CN)_2$ soweit wie möglich an CN' als $Hg(CN)_2.CN'$ gebunden war.

Tabelle 4.

	Konzentration KCN	Konzentration $Hg(CN)_2$ in wässriger Lösung	D freies $Hg(CN)_2$	Konzentration $Hg(CN)_2$ im Äther	Verteilungskoeffizient Wasser:Äther
1.	0·00	0·44	0·44	0·01	44
2.	0·0493	0·410	0·361	0·00785	46
3.	0·0493	0·370	0·321	0·00685	47
4.	0·0493	0·200	0·251	0·00567	44
5.	0·0493	0·274	0·225	0·00413	44

Die Kolumne D enthält die Differenz der Kolumnen 2—1, d. h. das freie $Hg(CN)_2$ unter der Voraussetzung, dass je 1 Mol CN' mit 1 Mol $Hg(CN)_2$ in Verbindung getreten ist. Die befriedigende Konstanz des Verteilungskoeffizienten, wie er sich einerseits aus dem Verhältnis von D zu der Konzentration des $Hg(CN)_2$ im Äther berechnet, anderseits aus dem Verhältnis der Löslichkeiten in Wasser und Äther (siehe Versuch 1 der Tabelle 4) ableiten lässt, zeigt, dass die Voraussetzungen zutreffen.

HgJ_2 in KJ-Lösung.

Die Löslichkeit von HgJ_2 in Wasser bei 25° ist 0·00013 Mol (Morse s. w. u.)[1]).

E. K.-Messungen.

Um den Wert von m in dem Komplexe zu ermitteln, wurde die E. K. der folgenden Kette gemessen:

$$Hg \left| \begin{matrix} {}^1/_1\text{-norm. } KJ \\ 0\cdot00454\ HgJ_2 \end{matrix} \right| \begin{matrix} {}^1/_1\text{-norm. } KJ \\ 0\cdot00227\ HgJ_2 \end{matrix} \left| Hg \right. \qquad \text{E. K.} = 0\cdot0085 \text{ Volt.}$$

Hieraus lässt sich nach der Gleichung (13) $m = 1\cdot04$, d. h. $= 1$ berechnen.

Dasselbe ergibt sich auch aus den Ketten 8—9, 9—10, 10—11, 13—14. Der Wert von n lässt sich aus irgend einer der angegebenen Ketten, wo die Konzentrationen der Einzelionen verschieden sind, durch Auflösen der Gleichung (11) berechnen. Er ist annähernd gleich 2. Demnach ist die Formel des komplexen Anions $(HgJ_2).(J')_2$. Die Gültigkeit dieser Formel wurde an den folgenden Messungen mit Lösungen geprüft, die weniger Merkurijodid enthielten, als der Sättigung durch Hg_2J_2 entspricht. In folgender Tabelle sind die Ergebnisse zusammengestellt.

[1]) Diese Zeitschr. 41, 731 (1902).

Tabelle 5.

	a Konzentr. KJ	c Konzentr. HgJ_2	E. K. gegen N. E.	E. K. gegen 1	E. K. ber. für $HgJ_2.(J')_2$	Konzentration $Hg^{\cdot\cdot}$	$K_5 = \frac{[HgJ_2.(J')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}][J']^4}$
1.	0·50	0·0891	0·2995	0·00	0·00	$3·7 . 10^{-30}$	$2·2 · 10^{30}$
2.	0·125	0·0223	0·2465	0·053	0·054	$2·4 . 10^{-28}$	2·2 „
3.	0·250	0·0445	0·272	0·0275	0·027	$3·2 . 10^{-29}$	2·1 „
4.	0·99	0·288	0·300	0·0005	0·002	$0·53.10^{-29}$	1·8 „
5.	1·00	0·145	0·3335	0·034	0·034	$2·7 . 10^{-31}$	2·1 „
6.	1·00	0·0726	0·3515	0·052	0·0525	$0·66.10^{-31}$	2·1 „
7.	1·00	0·0363	0·3635	0·064	0·0655	$2·6 . 10^{-32}$	1·9 „
8.	1·00	0·01815	0·3740	0·0745	0·0760	$1·1 . 10^{-32}$	1·9 „
9.	1·00	0·009075	0·3825	0·0830	0·0865	$0·55.10^{-32}$	1·8 „
10.	1·00	0·004538	0·391	0·0915	0·095	$3·0 . 10^{-33}$	1·6 „
11.	1·00	0·00227	0·3995	0·100	0·101	$1·5 . 10^{-32}$	1·6 „
12.	0·50	0·0445	0·3195	0·020	0·0210	$0·8 . 10^{-30}$	1·9 „
13.	0·50	0·0223	0·3325	0·033	0·034	$2·8 . 10^{-31}$	1·9 „
14.	0·50	0·0111	0·3420	0·042	0·0435	$1·4 . 10^{-31}$	1·6 „
15.	0·04	0·0025	0·230	0·069	0·068	$0·84.10^{-27}$	2·0 „
16.	0·1	0·0118	0·252	0·047	0·048	$1·5 . 10^{-28}$	2·2 „
17.	0·5	0·125	0·273	0·026	0·017	$3·0 . 10^{-29}$	1·1 „
18.	1·0	0·305	0·294	0·0055	0·0058	$053. 10^{-29}$	2·4 „

Aus der Konstanz der K_5-Werte oder aus der guten Übereinstimmung der gefundenen und berechneten E. K. geht hervor, dass bei diesen Verdünnungen ohne Zweifel wesentlich der Komplex $HgJ_2.(J')_2$ in den Lösungen vorhanden ist.

Von den obigen Messungen sind einige (z. B. Nr. 4) mit so hohen Quecksilberkonzentrationen ausgeführt, dass die Lösungen sehr nahe an Hg_2J_2 gesättigt waren, und da für diese die Übereinstimmung sehr gut bleibt, so ist zweifellos auch noch in den an Hg_2J_2 völlig gesättigten Lösungen dieselbe Komplexformel gültig. Bei der Messung solcher Ketten zeigte sich jedoch, dass die Potentiale auffällig inkonstant sind, und Hand in Hand damit geht die Erscheinung, dass die Quecksilbersalzkonzentration in einer gegebenen KJ-Lösung ein Maximum erreicht, um darauf allmählich beträchtlich abzufallen. Gleichzeitig wird die Lösung alkalisch[1]). Das Alkalischwerden und die dadurch hervorgebrachte Verschiebung des Gleichgewichts lässt sich wohl am einfachsten auf folgende Weise erklären: Das KJ spaltet freies Jod ab, wobei KOH entsteht, und da dieses Jod sofort von dem Hg_2J_2 addiert wird, so muss die Zersetzung des Jodkaliums weiter und schneller vor sich gehen, d. h. die Lösung wird schneller und stärker alkalisch, als wenn das abgespaltene Jod merkliche Konzentration erreichen kann. Die Reaktion

[1]) Wie Abegg und Frau Haber nach mündlicher Mitteilung beobachtet hatten.

wird durch Licht beschleunigt. Hingegen konnte beim Durchleiten von Luft keine Beschleunigung der Reaktionsgeschwindigkeit bemerkt werden. Eine im Dunkeln aufbewahrte Lösung wurde langsamer alkalisch als eine zweite, welche die gleiche Zeit im Hellen gestanden hatte. Diese interessante Erscheinung wurde jedoch nicht weiter verfolgt.

Die Löslichkeit von Merkurojodid

in verschiedenen KJ-Lösungen ist von Abegg und Haber[1]) gemessen worden, und sie haben unter der Annahme Janders[2]), dass dem Komplex die Formel $HgJ_2.(J')$ zukomme, eine „Konstante" berechnet, die aber keine Konstanz zeigt. Nach der Meinung der Verfasser ist diese Tatsache möglicherweise auf die Bildung von Merkurokomplexen zurückzuführen. Wäre aber das Quecksilber in der einwertigen Stufe in messbarem Grade vorhanden, so müsste die Lösung im stande sein, Jod zu absorbieren. Aus Versuchen, welche ich in dieser Richtung angestellt habe, geht jedoch hervor, dass keine messbaren Mengen Merkurosalz in der Lösung vorhanden sind.

Nach den E. K.-Messungen ist $HgJ_2(J')_2$ und nicht $HgJ_2.J'$ vorhanden. Unter dieser Annahme geben ihre Zahlen folgende Werte.

Tabelle 6.

Konzentration KJ a	Löslichkeit von Hg_2J_2 als HgJ_2 c	c'	$K_4 = \frac{c}{(a-2c)^2}$
0·04	0·00196	0·0025	1.5
0·10	0·0093	0·0118	1·45 (2·02)
0·50	0·118	0·125	1·69
[1·0	0·213	0·305	0·65]

Die Konstante ist mit Ausnahme des letzten Wertes zwar befriedigend, jedoch sind nach mündlichen Mitteilungen von Abegg, und zwar infolge der erwähnten Variabilität der Hg_2J_2-Löslichkeiten diese Zahlen nicht sehr zuverlässig. Darauf lässt auch der Umstand schliessen, dass die aus diesen Hg_2J_2 gesättigten Lösungen teils von Abegg und Haber, teils von mir beobachteten Potentiale sich nicht in die Tabelle 4 einfügen, sondern stets in dem Sinne abweichen, dass die Löslichkeiten von Tabelle 5 erheblich zu klein erscheinen. Infolgedessen hat Frl. Hamburger einige Neubestimmungen ausgeführt, von denen eine bereits unter Nr. 4 in Tab. 4 eingereiht ist; sie zeigte, dass eine 0·99-norm. KJ-Lösung bei einem Gehalt von 0·288-norm. HgJ_2 in Berührung mit dem Hg der Elektrode klar blieb, d. h. kein Hg_2J_2 abschied, also noch

[1]) Loc. cit. [2]) Loc. cit.

nicht gesättigt war, und wie alle andern an Hg_2J_2 ungesättigten Lösungen einen guten K_5-Wert und dementsprechend stimmende E. K. ergab. Nach Tabelle 5 sollte diese Lösung jedoch um (0·288—0·213)-norm. übersättigt sein. Eine weitere Bestimmung von Frl. Hamburger ist unter Nr. 16 von Tab. 4 an einer Hg_2J_2-gesättigten Lösung verzeichnet, bei der Löslichkeit und Potential in die K_5-Werte sich sehr gut einreihen. Die gefundene Löslichkeit ist wiederum höher als der Wert von Tab. 5 und ergibt als Konstante $K_4 = 2{\cdot}02$, mit deren Hilfe sich die in Tab. 5 eingefügten Löslichkeitswerte c' ergeben. Dass diese der wirklichen Löslichkeit des Hg_2J_2 entsprechen, zeigen die mit ihrer Hilfe berechneten Potentialmessungen, die unter Nr. 15—18 in Tab. 4 aufgeführt sind. Ausser Nr. 17 ist die Übereinstimmung so gut, wie es die erwähnte etwas erheblichere Unsicherheit der Potentialeinstellung nur immer erwarten lässt.

Aus den Versuchen Tab. 4, Nr. 15—18 ist es möglich, das Löslichkeitsprodukt s des Quecksilberjodürs annähernd zu berechnen. Es ist nämlich, da nach Abel $[Hg_2^{\cdot\cdot}] = 120[Hg^{\cdot\cdot}]$:

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}].[J']^2 = 120\,[Hg^{\cdot\cdot}].[a-2c]^2$$

aus Versuch Nr. 15[1]) $= 120.0{\cdot}84.10^{-27}.(0{\cdot}04-2.0{\cdot}0025)^2 = 1{\cdot}2.10^{-28} = s$. Hieraus ergibt sich die maximale $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration des Jodürs in reinem Wasser, wo $[J'] = 2\,[Hg_2^{\cdot\cdot}]$, also $s = 4\,[Hg_2^{\cdot\cdot}]^3$

$$Hg_2^{\cdot\cdot} = \sqrt[3]{{}^1/_4\, s} = 3.1.10^{-10}.$$

Gefrierpunktsmessungen.

Die in Tabelle 6 angeführten Gefrierpunktsmessungen wurden mir von Herrn Prof. Bredig und Herrn cand. Walton freundlichst zur Verfügung gestellt, wofür ich den Herren auch an dieser Stelle bestens danke.

Tabelle 7.

Konzentration KJ	Konzentration HgJ_2	Gefrierpunkt	Erhöhung	$\frac{\text{Erhöhung}}{1{\cdot}85}$ = Mol
0·736		— 2·042		
0·736	0·40	— 1·438	0·604	0·327
0·511		— 1·779		
0·511	0·27	— 1·306	0·473	0·256
0·237		— 1·148		
0·237	0·177	— 0·835	0·313	0·169

Die Lösungen waren an HgJ_2 gesättigt. Die in der zweiten Kolumne angegebenen Zahlen sind den Werten entnommen, welche

[1]) der aus leicht ersichtlichen Gründen am besten dafür sich eignet.

Jander für 25° gefunden hat. Obwohl sie wegen der Temperaturverschiedenheit etwas zu gross sind, lassen sie sich doch gut mit den Werten der fünften Kolumne vergleichen. Bei Zusatz von HgJ_2 findet eine Erhöhung des Gefrierpunktes statt, und zwar wird, wie aus einem Vergleich der zweiten und fünften Reihe hervorgeht, für jedes hinzukommende Mol HgJ_2 die Gesamtanzahl Mole der Lösung um eins vermindert. Dies könnte von der Bildung des Komplexes $HgJ_2(J')_2$ herrühren. Es ist jedoch zu beachten, dass derselbe Effekt erreicht wird, wenn sich ein Komplex von der allgemeinen Formel $(HgJ_2)_x(J')_{x+1}$ bildet, und wie sich weiter unten zeigen wird, besitzt die wirklich vorhandene Verbindung aller Wahrscheinlichkeit nach die Formel $(HgJ_2)_2(J')_3$.

Verteilungsversuche.

Die Löslichkeit von HgJ_2 in Wasser bei 25° ist 0·00013 Mol pro Liter (Morse)[1]) und im Benzol 0·00493. Unter der oben gemachten Annahme, dass die Molekulargrösse in beiden Flüssigkeiten dieselbe ist, ergibt sich der Verteilungskoeffizient zu $\frac{0{\cdot}00493}{0{\cdot}00013} = 38$.

Tabelle 8.

Konzentration $KJ = a$	Konzentration HgJ_2 in $C_6H_6 = b$ = 38. Konzentr. in H_2O	Konzentration $HgJ_2 = c$ in KJ-Lösung	$K_1 = \frac{c}{\frac{b}{38}(a-2c)^2}$
1·0	0·0006078	0·4341	16 .10^5
1·0	0·0001321	0·3070	5·9
0·2	0·0003425	0·0545	7·3
0·2	0·0002423	0·04882	7·3
0·2	0·0001806	0·04073	6
0·1	0·00319	0·0435	31
0·1	0·0008986	0·0316	10
0·0978	0·0005637	0·0259	8·2
0·0799	0·001938	0·02969	14
[0·0730	0·002819	0·02955	20]
0·0502	0·001779	0·01675	13

Die Übereinstimmung der Konstanten K_1 für $HgJ_2.(J')_2$ scheint nicht sehr befriedigend. Es ist jedoch hierbei zu beachten, dass sowohl die Versuchsfehler wie auch in noch grösserem Masse die Bildung von neuen Komplexen von Einfluss sind. Aus den E. K.-Messungen hatte sich das Vorhandensein des Anions $HgJ_2.(J')_2$ in an Merkurisalz armen Lösungen ergeben. Demnach können wir die Werte der Konstanten, welche wir aus den an HgJ_2 verdünntesten Lösungen ($b < 0{\cdot}001$) er-

[1]) Loc. cit.

halten haben, trotz der sehr grossen Versuchsfehler als die wahrscheinlichsten betrachten und im Mittel aus den unterstrichenen Werten

$$K_1 = \frac{[HgJ_2.(J')_2]}{[HgJ_2][J']^2} = 7{\cdot}3 \,.\, 10^5$$

annehmen.

Wir können natürlich mit Rücksicht auf die oben diskutierten Einflüsse diesen Wert nur der Grössenordnung nach als richtig betrachten.

Wir sind aber damit in der Lage, die Dissociationskonstante des Merkurijodids angenähert auszuwerten.

Es ist nämlich nach Gleichung (14):

$$K_2 = \left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{\frac{1}{m}} = \frac{7{\cdot}3 \times 10^5}{1{\cdot}9 \times 10^{30}} = 3{\cdot}8 \,.\, 10^{-25}.$$

Löslichkeitsversuche.

Die Werte der folgenden Tabelle sind mit Ausnahme des ersten, welcher von mir herrührt, von Jander festgestellt.

Tabelle 9.

a Konzentration *KJ*	*c* Löslichkeit HgJ_2	$\alpha = \frac{a}{c}$
0·03125	0·0141	2·20
0·1	0·0492	2·03 (*Jander*)
0·25	0·131	1·90 „
0·50	0·2665	1·87 „
1·0	0·549	1·82 „

Die Löslichkeit von HgJ_2 in Wasser ist sehr gering, so dass die gesamte Löslichkeit allein der Komplexbildung zuzuschreiben ist. Wir hatten oben (S. 715) gesehen, dass in gesättigten Lösungen $\frac{a}{c}$ nicht genau $\frac{n}{m}$ ist. Da in diesem Falle $\frac{a}{c} > \frac{n}{m}$ sein muss, so müssen wir annehmen, dass sich ein Komplex gebildet hat, für welchen $\frac{n}{m}$ kleiner als 2 ist.

Katalytische Versuche.

Dasselbe lässt sich auch aus der schönen Arbeit von Bredig und Walton[1]) entnehmen, welche die Einwirkung von Jodionen auf Wasserstoffperoxyd studierten. Es ist nämlich die katalytische Zersetzung des Peroxyds proportional der Konzentration der Jodionen. Auf diese Weise lässt sich sowohl die Menge freier Jodionen, wie auch diejenige der im Komplex befindlichen bestimmen.

[1]) Zeitschr. f. Elektrochemie **9**, 114 (1903).

Tabelle 10.

Konzentration KJ	Konzentration HgJ_2	K	Konzentration J' [1]	$KJ - J' =$ J' gebunden	$\frac{KJ - J'}{HgJ_2} = \alpha$
0·03125	0·00	0·04145	0·03125	0·00	
„	0·00205	0·03639	0·0274	0·0039	1·9
„	0·00397	0·03241	0·0244	0·0069	1·74
„	0·00547	0·0286	0·0215	0·0097	1·77
„	0·00798	0·02326	0·0176	0·0136	1·70
„	0·01017	0·01856	0·01395	0·0173	1·70
„	0·01078	0·01775	0·0134	0·0178	1·65
„	0·01161	0·01665	0·01255	0·0187	1·61
„	0·01315	0·01453	0·01094	0·0203	1·54

In der dritten Kolumne stellt K die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit dar. Aus diesen Werten kann man für jeden Fall die Konzentration der freien Jodionen berechnen und dadurch auch diejenige des gebundenen Jods. Das Verhältnis $\frac{n}{m}$ wird in der letzten Kolumne ausgedrückt durch das Verhältnis des an den Neutralteil gebundenen Jods zu dem Neutralteil selbst.

Während für Lösungen, die an HgJ_2 arm sind, dieser Quotient sich dem Werte 2 nähert, wie dies nach den E. K.-Messungen auch der Fall sein muss, fällt er mit steigendem HgJ_2-Gehalte ab, was auf Entstehung eines an Quecksilber reichern Komplexes hindeutet. In der Nähe der Sättigung nähert sich das Verhältnis dem Werte 1·5. Wie sich aus den Gefrierpunktsmessungen ergeben hatte, war die Bildung eines komplexen Anions von der allgemeinen Formel $(HgJ_2)_x.(J')_{x+1}$ anzunehmen. Da anderseits das neue Anion an Quecksilber reicher sein muss als $HgJ_2.(J')_2$, so ergibt sich die Formel $(HgJ_2)_2(J')_3$ als einfachste und wahrscheinlichste Annahme. Denn diese ergibt auch den Quotient $\frac{n}{m} = 1·5$ in Übereinstimmung mit dem Grenzwerte, welcher bei Sättigung erreicht wird. Herr Walton war so freundlich, die folgende Serie von Bestimmungen mit HgJ_2-gesättigten Lösungen zur Verfügung zu stellen. Dieselbe gibt mittels der nach Janders Bestimmungen interpolierten c-Werte offenbar den gleichen Wert für $a:c = n:m = 3:2$[2]).

[1]) Unter Annahme vollständiger Dissociation, also zur strengen Gültigkeit noch mit dem Dissociationsgrad zu multiplizieren.

[2]) Die Abweichungen bei den höhern KJ-Konzentrationen dürften auf die Unsicherheit der Kenntnis des Dissociationsgrades zurückzuführen sein, da nach dem Massenwirkungsgesetz (siehe Seite 38) etwa bei KJ-Zunahme aus $(HgJ_2)_2(J')_3$ der Komplex $HgJ_2(J')_2$ entstehen kann, für den $n:m = 2:1$ ist.

Tabelle 11.

Konzentration KJ	c HgJ_2	K	Konzentration J' (frei)	a Konzentration gebunden J'	$\frac{a}{c} = \alpha$
0·2334	0·123	0·0468	0·0324	0·201	1·63
0·1668	0·0855	0·03843	0·0266	0·1402	1·64
0·1437	0·0725	0·03567	0·0247	0·119	1·64
0·1158	0·0575	0·03101	0·0212	0·0946	1·64
0·0857	0·0418	0·02697	0·0188	0·0667	1·60
0·0618	0·0295	0·02187	0·0152	0·0466	1·58
0·03125	0·1440	0·01421	0·00995	0·0213	1·51
0·01826	0·078	0·00944	0·0066	0·01166	1·50

$HgBr_2$ in KBr-Lösung.

Die Löslichkeit von $HgBr_2$ in Wasser bei 25° ist 0·017 Mol pro Liter.

E. K.-Messungen.

Die Kette, welche zur Ermittlung des Komplexes benutzt wurde, hatte folgende Zusammensetzung:

$$Hg \left| \begin{array}{c} 2n\,KBr \\ 0{\cdot}00353\,HgBr_2 \end{array} \right| \begin{array}{c} 2n\,KBr \\ 0{\cdot}001765\,HgBr_2 \end{array} \right| Hg \quad \text{E. K.} = 0{\cdot}0085 \text{ Volt.}$$

Wie vorhin, lässt sich auch hier nach der Gleichung (13) berechnen:

$$m = 1{\cdot}04$$

Dieses Potential blieb immer dasselbe, wenn sich die Konzentrationen des Merkuribromids wie 1:2 verhielten, und zwar bei konstanter Bromkaliumkonzentration. Jedoch wichen die Werte bei stärkern Konzentrationen etwas ab. Denn nach Gleichung (11) können c_1 und c_2 dann nicht mehr gegen a vernachlässigt werden. Dies geht sehr deutlich aus der folgenden Tabelle 12 hervor. Der Wert von n lässt sich wie oben zu annähernd 2 berechnen. Die Formel des Komplexes ist demnach $HgBr_2.(Br')_2$.

Tabelle 12.

	Konzentration KBr	$HgBr_2$	E. K. gegen N. E.	Gefund. E. K.		E. K. berechnet für $HgBr_2(Br')_2$	Konzentr. $Hg^{\cdot\cdot}$	$K_5 = \frac{[HgBr_2.(Br')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}][Br']^4}$
1.	1·0	0·00805	0·129	0·0575	gegen 10	0·0560	1·9 .10−23	3·8.10[21]
2.	1·0	0·00706	0·132	0·0545		0·054	1·5 .10−27	4·1 „
3.	1·0	0·00353	0·1415	0·0450		0·045	0·7 .10−23	4·3 „
4.	1·0	0·001765	0·150	0·0365		0·036	0·37.10−23	4·1 „
5.	2·0	0·000883	0·1585	0·028		0·027	1·9 .10−24	3·8 „
6.	2·0	0·0283	0·150	0·018	gegen 2	0·0185	0·37.10−23	4·3 „
7.	2·0	0·0141	0·161	0·029		0·0305	1·5 .10−24	5·0 „
8.	2·0	0·00706	0·1695	0·0375		0·0365	0·8 .10−24	4·5 „
9.	2·0	0·00353	0·178	0·046		0·0450	0·4 .10−24	4·3 „
10.	2·0	0·001765	0·1865	0·0545		0·054	2·1 .10−25	4·3 „
								Mittel 4·3 .10[21]

Aus den Zahlen der Tab. 12 ist zu schliessen, dass bei diesen Konzentrationen von Bromkalium (bis zur Sättigung mit Hg_2Br_2) das Merkuribromid wesentlich als $HgBr_2(Br')_2$ vorhanden ist. Die Konzentration des Merkuribromids in der ersten Lösung, die an Hg_2Br_2 gesättigt war, ist den Messungen von Frau Haber[1]) über die Löslichkeit von Hg_2Br_2 in $^1/_{10}$-norm. KBr entnommen. Aus dieser Zahl lässt sich nun das Löslichkeitsprodukt des Quecksilberbromürs analog wie beim Quecksilberjodür berechnen. Unter der Annahme, dass eine normale Bromkaliumlösung zu 75% dissociiert ist, ergibt sich das Löslichkeitsprodukt zu:

$$[Hg_2^{\cdot\cdot}][Br']^2 = 120.1{\cdot}9.10^{-23}.(0{\cdot}75)^2 = 1{\cdot}27.10^{-21} = s.$$

Die Löslichkeit ist demnach:

$$\sqrt[3]{^1/_4\, s} = \sqrt[3]{0{\cdot}32.10^{-21}} = 7{\cdot}10^{-8}.$$

Löslichkeit des Hg_2Br_2.

Von Abegg und Haber[1]) ist die Löslichkeit des Quecksilberbromürs in verschieden konzentrierten Bromkalilösungen gemessen worden. Unter Zugrundelegung der Auffassung Janders[2]), dass dem Komplex die allgemeine Formel $(HgX_2)(X')$ zukomme, haben die Verfasser eine Konstante zu berechnen gesucht. Die Ansicht, dass die Inkonstanz auf die Bildung von Merkurokomplexen zurückzuführen sei, ist bereits oben erledigt worden. Ferner zeigen auch die E. K.-Messungen, dass nicht $HgBr_2Br'$, sondern $HgBr_2(Br')_2$ in Lösung anzunehmen ist. Unter dieser Annahme ergibt sich für K_4 genügende Konstanz, wie aus der folgenden Tabelle 13 hervorgeht.

Es werden damit die aus den E. K.-Messungen gezogenen Schlüsse gut bestätigt.

Tabelle 13.

a Konzentration KBr	b Konzentration $HgBr_2$	$K_4 = \frac{c}{(a-2c)^2}$
1·0	0·00805	0·083
1·5	0·0136	0·082
2·0	0·0343	0·092
3·0	0·0783	0·096

Gefrierpunktsmessungen.

Um auch Gebiete zu untersuchen, welche wegen der Hg_2Br_2-Ausscheidung E. K.-Messungen nicht mehr zugänglich sind, wurden auch

[1]) Loc. cit.
[2]) Loc. cit.

hier wiederum die Veränderungen des Gefrierpunktes untersucht, welche auf Zusatz von $HgBr_2$ zu KBr-Lösungen eintreten. In folgender Tabelle sind die Resultate und Daten einer Versuchsreihe dieser Art gegeben.

Tabelle 14.

Konzentration KBr	Konzentration $HgBr_2$	Konzentration Diff.	Gefrierpunkt	Erhöhung	$\frac{\text{Erhöhung}}{1.85}$ = Mol
0·5	0·00		— 1·78		
0·5	0·101	0·101	— 1·551	0·229	0·123 [1]
0·5	0·202	0·101	— 1·358	0·193	0·104
0·5	0·303	0·101	— 1·251	0·125	0·057
0·25	0·00		— 0·945		
0·25	0·0505	0·0505	— 0·823	0·122	0·066 [1]
0·25	0·101	0·0505	— 0·735	0·088	0·0475
0·25	0·1515	0·0505	— 0·720	0·015	0·008
0·25	gesättigt		— 0·730	— 0·010	— 0·005

Wie aus einem Vergleich der 3. und 6. Kolumne hervorgeht, bewirkt das $HgBr_2$ bis zu einem Zusatz von $^1/_2$ Mol auf 1 Mol KBr eine Erhöhung des Gefrierpunktes, dessen Betrag bei Berücksichtigung der Versuchsfehler einem Verschwinden einer gleichen Anzahl Mole aus der Lösung entspricht. Bei weiterm Zusatz von $HgBr_2$ bis zur Sättigung an dieser Substanz wird der Gefrierpunkt nur äusserst wenig verändert.

Die anfänglichen Erhöhungen des Gefrierpunktes lassen sich am einfachsten durch Bildung des anionischen Komplexes $HgBr_2(Br')_2$ erklären. Denn da von einem Mol $HgBr_2$ zwei Mole Br-Ionen absorbiert werden, so wird die Lösung pro Mol $HgBr_2$ um ein Mol ärmer. Wenn keine weitere Erhöhung des Gefrierpunktes durch fernern Zusatz stattfindet, so können wir dies durch die Annahme erklären, dass das zugesetzte $HgBr_2$ von dem schon vorhandenen Komplex $HgBr_2(Br')_2$ addiert wird. Demnach kommt diesem Anion die allgemeine Formel $(HgBr_2)_x(Br')_2$ zu. Wie weiter unten aus den Löslichkeitsversuchen hervorgehoben wird, entspricht x wahrscheinlich dem Werte 2.

Verteilungs- und Löslichkeitsversuche.

Im Anschluss daran habe ich wiederum Verteilungsversuche gemacht, und zwar zunächst zwischen reinem Wasser und thiophenfreiem Benzol, um den Verteilungskoeffizienten K zu ermitteln (Tab. 15 Seite 730).

Die Daten der ersten Zeile sind durch direkte Löslichkeitsversuche ermittelt worden. Die Konstante K zeigt einen kleinen Gang, trotzdem wurde der Mittelwert benützt.

---

[1]) Vergl. S. 39 und Anmerk. S. 20.

Tabelle 15.

Konzentration in H_2O	Konzentration in C_6H_6	K
0·017	0·194	0·876
0·01147	0·1303	0·88
0·00953	0·01074	0·89
0·00634	0·00715	0·89
0·00394	0·00436	0·90
0·00320	0·00353	0·90
		Mittel 0·89

Es folgen die Verteilungsversuche zwischen Bromkaliumlösungen und Benzol.

Tabelle 16.

Versuch Nr.	Konzentration KBr a	Konzentration $HgBr_2$ als freier Neutralteil b	Konzentration $HgBr_2$ im Komplex c	$K_1 = \frac{c}{b(a-2c)^2}$ [1])
1.	0·5	0·00862	0·2985	—
2.	0·5	0·00365	0·2582	—
3.	0·5	0·001237	0·2107	2·8.10⁴
4.	0·5	0·000366	0·1592	1·3.10⁴
5.	0·25	0·00684	0·1401	—
6.	0·25	0·003714	0·1225	132 .10⁴
7.	0·25	0·001632	0·1021	3·0.10⁴
8.	0·10	0·00343	0·0447	11·6.10⁴
9.	0·10	0·00197	0·0377	4·0.10⁴
10.	0·05	0·01281	0·0344	—
11.	0·05	0·01045	0·0316	—
12.	0·05	0·00825	0·03024	—
13.	0·05	0·003225	0·02253	(28 .10⁴)
14.	0·05	0·002454	0·01945	(6·6.10⁴)
15.	0·05	0·00175	0·01621	2·9.10⁴

Wegen der schon weiter oben (Seite 711) besprochenen Fehlerquellen sind nur diejenigen Konstanten als annähernd richtig zu betrachten, welche sich aus den an $HgBr_2$ verdünntern Lösungen ergeben haben. Bei Berücksichtigung hiervon dürfen wir den aus Versuchen Nr. 3, 4, 7, 9, 15 entnommenen Mittelwert $2{\cdot}8.10^4$ der Grössenordnung nach als richtig ansehen. Wie beim Jodid, lässt sich nun auch hier die Dissociationskonstante des Merkuribromids berechnen zu:

$$K_2 = \left(\frac{K_1}{K_5}\right)^{\frac{1}{m}} = \frac{2{\cdot}8.10^4}{4{\cdot}3.10^{21}} = 6{\cdot}5.10^{-18}.$$

[1]) Die ausserordentlich grossen Schwankungen von K_1 beweisen sehr deutlich, dass bei wachsender $HgBr_2$-Konzentration noch andere Komplexe ausser $HgBr_4''$ entstehen. Bei der grössten Konzentration wird sogar $a - 2c < 0$.

Die Löslichkeitsversuche sind mit Ausnahme des ersten, der von mir herrührt, von Jander angestellt worden.

Tabelle 17.

a Konzentration KBr	c Löslichkeitserhöhung	$\alpha = \frac{a}{c}$
0·05	0·0378	1·3
0·1	0·0710	1·4
0·5	0·342	1·45
0·866	0·594	1·55
2·0	1·39	1·45
3·0	2·079	1·45
4·0	2·322	1·7

Im Gegensatz zu HgJ_2 können wir hier beim Bromid die Löslichkeit dieses Salzes in Wasser nicht vernachlässigen. Sie ist 0·017 Mol pro Liter und ist gleich bei den Werten der zweiten Kolumne in Abzug gebracht worden. Bezüglich der Interpretation des Verhältnisses $\frac{a}{c} = \alpha$ müssen wir wiederum bemerken, dass in gesättigten Lösungen α nicht gleich $\frac{n}{m}$ ist, sondern grösser. Da nun α kleiner wie 2 ist, so muss auch $\frac{n}{m}$ kleiner wie 2 sein, d. h. es müssen sich ein oder mehrere quecksilberreiche Komplexe in der Lösung befinden. Aus den Gefrierpunktsmessungen ergab sich die Existenz von Verbindungen des Typus $(HgBr_2)_x(Br')_2$. Wäre diese Verbindung mit einem höhern Werte für x (3, 4, u. s. w.) in nicht zu geringer Menge vorhanden, so würde α kleiner wie 1 sein. Deshalb ist wahrscheinlich und am einfachsten anzunehmen, dass das komplexe Anion $(HgBr_2)_2(Br')_2$ sich gebildet hat.

$HgCl_2$ in Chloridlösungen.

Die Löslichkeit des $HgCl_2$ in Wasser bei 25° ist 0·263 Mol pro Liter.

Löslichkeit des Kalomels in Chloridlösungen.

Richards und Archibald[1]) haben die Löslichkeit des Kalomels in den verschiedensten Chlormetalllösungen untersucht. Aus der Tatsache, dass die Löslichkeit des Merkurochlorids bis zu ziemlich hohen Konzentrationen der Chloridlösungen hinauf dem Quadrate der Konzentration der Chlorionen proportional ist, haben diese Verfasser bereits den Schluss gezogen, dass dem Komplex die Formel $HgCl_2.(Cl')_2$ zukomme. In diesen Chloridlösungen, welche an Merkurichlorid sehr arm sind, existiert demnach ein Komplex von demselben Typus, wie wir

[1]) Loc. cit.

ihn unter gleichen Verhältnissen bei dem Bromid, Jodid und Cyanid gefunden haben. Aus den Messungen von Richards und Archibald[1]) lässt sich auf dieselbe Weise wie es bei den andern Quecksilbersalzen geschehen ist, das Löslichkeitsprodukt des Kalomels und die Ionenkomplexkonstante K_5 berechnen. Der Dissociationsgrad einer 1-norm. $NaCl$-Lösung wurde zu 0·75 angenommen.

Tabelle 18[2]).

Konzentration $NaCl$	Löslichkeit von Hg_2Cl_2 als Merkurikomplex	Konzentration $Hg^{\cdot\cdot}$	$K_5 = \frac{[HgCl_2(Cl')_2]}{[Hg^{\cdot\cdot}][Cl']^4}$	$[Hg_2^{\cdot\cdot}][Cl']^2 = s$
1·0	$15{\cdot}1.10^{-5}$	$5{\cdot}3.10^{-20}$	9.10^{15}	$3{\cdot}5.10^{-18}$

Daraus ergibt sich die Löslichkeit in Wasser:

$$\sqrt[3]{0{\cdot}88.10^{-18}} = 0{\cdot}96.10^{-6}.$$

Löslichkeit des Sublimats in Chloridlösungen.

Die Löslichkeit von Sublimat in konzentrierter Salzsäure bei 16° ist von Ditte[3]) gemessen worden. Die auf Mole pro Liter umgerechneten Messungen desselben sind weiter unten gegeben. Die Löslichkeit von $HgCl_2$ bei 16° in Wasser ist zu rund 0·25 angenommen worden, denn nach meinen Messungen beträgt sie bei 25° 0·263 Mol pro Liter. Die in der 2. Kolumne angegebene Löslichkeitserhöhung in HCl-Lösung ergibt sich unter Berücksichtigung dieses Wertes aus der Gesamtlöslichkeit.

Temperatur = 16°. Tabelle 19.

Konzentration HCl a	Löslichkeitserhöhung c	$\frac{a}{c} = \alpha$
1·57	1·52	1·0
2·09	2·83	1·0
4·03	4·34	1·0
6·44	5·11	1·3
9·51	5·06	1·7
16·0	6·37	2·0
22·0	6·90	3·3

[1]) Loc. cit.

[2]) Für die Löslichkeitsbestimmungen in höhern Chloridkonzentrationen fehlen Messungen der E. K., um sie zur Ermittlung des K_5-Wertes zu benutzen, und es sind auch in diesen die Cl'-Ionenkonzentrationen wegen Unkenntnis des richtigen Dissociationsgrades zu unsicher; anderseits sind die Löslichkeiten des Hg_2Cl_2 in geringern Cl'-Konzentrationen wegen ihrer Kleinheit zu ungenau bestimmt. — Die hier gemachte Annahme, dass in einer $NaCl$-Lösung die Cl'- und daher auch die $Hg^{\cdot\cdot}$-Konzentration mit denen einer äquivalenten KCl-Lösung übereinstimmt, ist durch die Messungen von Nernst (Diese Zeitschr. 4, 161. 1889) gerechtfertigt.

[3]) Ann. Chim. Phys. (5) 22, 551.

Aus Messungen in Lösungen von solcher Konzentration können wir keine exakten Schlüsse ziehen. Jedoch deutet die Tatsache, dass das Verhältnis $\frac{a}{c}$ von 1—3 steigt, auf sehr komplizierte Verhältnisse hin und lässt uns in analoger Weise wie bei den andern Haloiden annehmen, dass hier komplexe Anionen komplizierterer Zusammensetzung, unter anderm auch von der allgemeinen Formel $(HgCl_2)_x(Cl')_{3x}$ vorliegen.

Die Löslichkeit von $HgCl_2$ in verdünnter KCl-Lösung bei 25° ist von Jander[1]) untersucht worden.

Tabelle 20.

Konzentration KCl	Löslichkeit (25°)	Löslichkeitserhöhung	$\frac{a}{c} = a$
0·00	0·263	0·00	0·0
0·1	0·381	0·118	0·85
0·25	0·542	0·270	0·90

Wie wir schon mehrmals ausgeführt haben, entspricht das Verhältnis $\frac{a}{c}$ dem Verhältnis $\frac{n}{m}$. Da dieser Wert so nahe bei 1 liegt, so ist wahrscheinlich ein Komplex von Typus $HgCl_x(Cl')_x$ in überwiegender Menge vorhanden. Dass er etwas unter 1 liegt, deutet auf das Vorhandensein einer kleinen Menge eines Anions hin, welches quecksilberreicher ist. Die Existenz solcher ist kürzlich durch eine sehr interessante Untersuchung von Strömholm[2]) nachgewiesen worden.

Gefrierpunktsmessungen.

Eine Bestätigung dieser Folgerungen finden wir in der Arbeit von Le Blanc und Noyes[3]) über die Änderungen des Gefrierpunktes von $NaCl$- und HCl-Lösungen durch Zusatz von $HgCl_2$. Aus der Tatsache, dass der Gefrierpunkt so lange stieg, bis 1 Mol HCl (resp. $NaCl$) $^1/_2$ Mol $HgCl_2$ entsprach, zogen sie den Schluss, dass sich hier die Verbindung $HgCl_2(Cl')_2$ gebildet hätte. Bei weiterm Zusatz von $HgCl_2$ sank der Gefrierpunkt langsam, jedoch bei weitem nicht äquivalent dem nun zugesetzten Quantum. Hieraus folgt nach Le Blanc und Noyes die Bildung quecksilberreicherer Komplexe von der Formel $(HgCl_2)_x(Cl')_2$, wahrscheinlich $(HgCl_2)_2(Cl')_2$, was mit dem Werte $\frac{a}{c}$ aus den Löslichkeitsversuchen im Einklang steht. Demnach stellt für das Anion, welches nach den Löslichkeitsversuchen (siehe oben) noch daneben vorhanden sein muss, die Formel $(HgCl_2)_3(Cl')_2$ die einfachste Annahme dar.

Aus einer Bestimmung der Gefrierpunktsänderung von $^1/_1$-norm.

[1]) Loc. cit. [2]) Journ. f. prakt. Chemie **21** u. **22**, 423 (1902). [3]) Loc. cit.

KCl durch $^1/_4$-norm. $HgCl_2$-Zusatz ziehen Le Blanc und Noyes den mit allen übrigen Befunden unvereinbar erscheinenden Schluss, dass hier Komplextypen von $1\,HgCl_2:3$ (oder mehr) Cl', gebildet werden. Dieser Unterschied zwischen HCl und den andern Chloriden (HCl, $NaCl$) wäre sehr auffällig, besonders da das nach Le Blancs und Noyes Befund bei grösserm $HgCl_2$-Zusatz sich abscheidende Komplexsalz im Einklang mit den andern Ergebnissen, den Typus $(HgCl_2)_m(Cl')_m$ besitzt. Eine Nachprüfung der Gefrierpunktsmessung ergab jedoch völlige Bestätigung der Le Blanc-Noyesschen Messung.

Verteilungsversuche.

Es wurden wiederum Verteilungsversuche angestellt, um auch von dieser Seite einen Einblick in die Komplexbildung zu gewinnen.

Tabelle 21.

Nr.	Konzentration KCl a	Konzentration $HgCl_2$ als freier Neutralteil b	Konzentration $HgCl_2$ im Komplex c	$K_1 = \frac{c}{b(a-2c)^2}$ [1]
1.	0·6	0·1842	0·486	—
2.	0·5	0·0850	0·257	—
3.	0·333	0·0478	0·125	380
4.	0·25	0·121	0·143	—
5.	0·25	0·0765	0·117	6000
6.	0·25	0·0483	0·084	250
7.	0·25	0·0197	0·0468	97
8.	0·125	0·2209	0·0883	—
9.	0·125	0·1035	0·049	650
10.	0·125	0·0476	0·0289	135
11.	0·125	0·0224	0·0160	82

$$\text{Verteilungskoeffizient} = \frac{\text{Löslichkeit in } H_2O}{\text{Löslichkeit in } C_6H_6} = \frac{0{\cdot}263}{0{\cdot}0197} = 13{\cdot}4.$$

Die Übereinstimmung der Konstanten in den beiden Fällen 7 und 11 [welche für die Bildung von $HgCl_2.(Cl')_2$ am günstigsten sind] ist nicht so schlecht, wenn wir berücksichtigen, dass in den für die $HgCl_2.(Cl')_2$-Bildung günstigsten untersuchten Fällen, nämlich denen mit geringster $HgCl_2$-Konzentration diese letztere offenbar noch so gross ist, dass sich erhebliche Mengen der andern Komplexe bilden.

Den Mittelwert $K_1 = 90$ benutzen wir wieder zur Berechnung der Dissociationskonstanten des Merkurichlorids:

$$K_2 = \frac{K_1}{K_5} = \frac{90}{9.10^{15}} = 1.10^{-14}.$$

Dieser Wert beansprucht natürlich nur der Grössenordnung nach richtig zu sein.

[1]) Vergl. die Anmerkung zu Tabelle 16, S. 730.

Übersicht über die Resultate.

Es seien zunächst die von uns, resp. andern gefundenen Konstanten zusammengestellt:

1. Die Löslichkeiten der Merkurihaloide in Wasser sind:

$Hg(CN)_2$	HgJ_2	$HgBr_2$	$HgCl_2$
0·44	0·00013	0·017	0·263 Mol/Liter

2. Desgleichen in Benzol:

kaum löslich	0·00493	0·0194	0·0197 Mol/Liter

2a. Desgleichen in Äther:

0·010	—	—	— "

3. Der Verteilungskoeffizient Wasser: Benzol:

—	0·026	0·89	13·4 Mol/Liter

3a. Desgl. Wasser-Äther:

44	—	—	— "

4. Die Löslichkeitsprodukte s der Merkurohaloide in Wasser:

Hg_2J_2	Hg_2Br_2	Hg_2Cl_2
$1{\cdot}2 . 10^{-28}$	$1{\cdot}3 . 10^{-21}$	$3{\cdot}5 . 10^{-18}$

5. Daraus folgen die Löslichkeiten der Merkurohaloide, d. h. die Konzentrationen der $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Ionen in gesättigter Lösung:

Hg_2J_2	Hg_2Br_2	Hg_2Cl_2	
$3 . 10^{-10}$	$7 . 10^{-8}$	$1 . 10^{-6}$ [1])	Mol/Liter

6. Die Konstanten K_5 für die Bildung der Komplexe aus den Ionen $Hg^{\cdot\cdot}$ und X' (erhalten durch die E. K.-Messungen):

$K_5 = \frac{[Hg(CN)_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}] . [CN']^4}$	$\frac{[HgJ_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][J']^4}$	$\frac{[HgBr_4'']}{[Hg^{\cdot\cdot}][Br']^4}$	$\frac{HgCl_4'']}{Hg^{\cdot\cdot}][Cl']^4}$
$2{\cdot}5 . 10^{41}$	$1{\cdot}9 . 10^{30}$	$4{\cdot}3 . 10^{21}$	$9 . 10^{15}$

7. Die Affinitäten, resp. freien Bildungsenergien der betreffenden Reaktionen ($RT \ln K_5$) sind

in Cal:	56600	41300	29600	21800

8. Die Konstanten K_1 für die Bildung derselben Komplexe aus Neutralteil HgX_2 und Einzelion X' (erhalten aus den Verteilungsversuchen):

---

[1]) Die Löslichkeiten von $Hg_2Cl_2 : Hg_2Br_2$ ergeben für die E. K. der Kette:

$$Hg \left| \begin{matrix} Hg_2Br_2 \\ n\,KBr \end{matrix} \right| \begin{matrix} Hg_2Cl_2 \\ n\,KCl \end{matrix} \left| Hg = 0{\cdot}129 \text{ Volt;} \right.$$

Goodwin, Diese Zeitschr. **13**, 652 (1894) findet 0·133 Volt, Behrend (loc. cit.) 0·119.

$K_1 = \frac{[HgCN_4'']}{[Hg(CN)_2][CN']^2}$	$\frac{[HgJ_4'']}{[HgJ_2][J']^2}$	$\frac{[HgBr_4'']}{[HgBr_2][Br']^2}$	$\frac{[HgCl_4'']}{[HgCl_2][Cl']^2}$
—	$7{\cdot}3.10^5$	$2{\cdot}8.10^4$	90

9. Hieraus ergeben sich die Affinitäten von Neutralteil und Einzelion in

Cal:	8000	6080	2670

10. Das Verhältnis der Konstanten unter 8 und 6, nämlich $\frac{K_1}{K_5}$, ergibt die Dissociationskonstanten K_2 der Merkurihaloide:

für	HgJ_2	$HgBr_2$	$HgCl_2$
K_2	4.10^{-25}	$6{\cdot}5.10^{-18}$	1.10^{-14}

11. Aus der Differenz von 7. und 9., oder aus der reziproken Dissociationskonstante K_2 (unter 10.) berechnet sich die freie Bildungsenergie der Merkurihaloide aus ihren Ionen zu

Cal pro Mol:	48600	23520	19130

Für die gegenseitigen Beziehungen mehrerer existenzfähiger Komplexe lassen sich folgende allgemeine Beziehungen aus dem Massenwirkungsgesetz ableiten:

$$[(HgX_2)_m(X')_n] = K_1.[HgX_2]^m[X']^n. \quad (1)$$

Für einen andern mit den Molekularfaktoren m' und n' wird:

$$[(HgX_2)_{m'}(X')_{n'}] = K'_1.[HgX_2]^{m'}[X']^{n'}. \quad (1')$$

Daraus folgt das Massenverhältnis der beiden Komplexe des verschiedenen Typus zu:

$$\frac{[(HgX_2)_m(X')_n]}{[(HgX_2)_{m'}(X')_{n'}]} = \frac{K_1}{K'_1}.[HgX_2]^{m-m'}[X']^{n-n'}. \quad (2)$$

Diese Formel zeigt, dass für zwei verschiedene Komplexe, bei denen m gleich m' ist, die sich also z. B. wie die beiden Merkuricyanidkomplexe $Hg(CN)_4''$ und $Hg(CN)_3'$ zu einander verhalten, das Verhältnis des halogenreichern zum halogenärmern Komplex mit zunehmender Halogenionenkonzentration wächst, dagegen von der Konzentration des Merkurihaloids unabhängig ist.

Ist anderseits n gleich n', so wird das Verhältnis der beiden Komplexe von der Halogenkonzentration unabhängig, und es wird durch wachsenden Merkurihaloidzusatz der quecksilberreichere Komplex begünstigt.

Die E. K.-Messungen u. a. haben nun erwiesen, dass in merkurisalzarmen Lösungen durchweg der Komplextypus $m = 1$, $n = 2$ in vorherrschender Menge vorhanden ist. Da hier wegen der starken Komplexbildungstendenz die Konzentrationen des frei gebliebenen Neutralteils

minimale Werte besitzen, so ist es notwendig, dass sich hier die Komplexe mit dem kleinsten möglichen m-Wert, d. h. Gehalt an Merkurihaloid, Molekeln bilden. Wie unsere Erfahrung zeigt, ist dies der Fall, da $m = 1$ ist.

Wie die Messungen der E. K. weiter gezeigt haben, ist bei den geringen Konzentrationen des freien Merkurihaloids die Zahl der Einzelionen im Komplex konstant $n = 2$, selbst bei hohen Konzentrationen des lösenden Haloidsalzes, wo wegen der wachsenden Konzentration der Halogenionen gemäss Gleichung (1), die Chancen für die Bildung halogenreicherer Komplexe steigen. Für die Komplexe $m = 1$, die nur eine Molekel Merkurihaloid enthalten, lehrt aber Gleichung (2), dass es unabhängig von der Konzentration des freien Neutralteils, nur auf die Konzentration der Halogenionen ankommt, um halogenreichere Komplexe zu finden, so weit sie überhaupt in messbarer Menge sich bilden. Da aber bei keiner noch so hohen Halogenionenkonzentration, wie unsere Messungen und die von Richards und Archibald[1]) zeigen, sich Komplexe mit $n > 2$ ergeben haben, so stellt $n = 2$ die Maximalzahl der Halogenionen dar, die sich mit ($m = 1$) 1 Merkurihaloid vereinigen können. Im Widerspruch damit steht lediglich die eine Beobachtung von Le Blanc und Noyes.

Allerdings haben auch bei unsern Gefrierpunktsbestimmungen die ersten Zusätze immer eine grössere Erhöhung bewirkt, als nach der Bildung der Komplexe $m = 1$, $n = 2$ zu berechnen war, wenn auch in diesen Fällen die Abweichungen bei weitem geringer waren, als im Fall von Le Blanc und Noyes. Die Erklärung, dass die Ionendissociation des entstehenden Komplexsalzes so erheblich geringer als die des Alkalihaloids sei, erscheint wenig plausibel, ebenso aber auch ist kaum anzunehmen, dass das Alkalikation bei der Anionenkomplexbildung eine solche Rolle spielt.

Man muss sich also bis auf weiteres damit begnügen, auf diesen auffälligen Punkt hingewiesen zu haben.

Für die Komplexe, welche die gleiche Anzahl $n = 2$ von Einzelionen enthalten, nimmt gemäss Gleichung (2) mit steigendem Quecksilbersalzgehalt die Chance zur Bildung quecksilberreicherer Komplexe zu, was beim Chlorid und Bromid sehr deutlich hervortritt. Im erstern Falle fanden wir aus den Versuchen (siehe Seite 35) als wahrscheinlich in $(HgCl_2)_m(Cl')_2$ den Wert von $m > 2$, also mindestens 3. Beim Bromid ergab sich anolog $m > 1$, mindestens 2.

[1]) Loc. cit.

Beim Cyanid ist offenbar die Tendenz für Komplexbildung so gross, dass sich die Komplexe so gut wie quantitativ bilden, d. h. nur entweder Neutralteil oder Einzelion in messbarem Überschuss vorhanden sein können. Damit stimmt überein, dass bei CN-Überschuss m, und bei $HgCN_2$-Überschuss n die Minimalwerte 1 besitzen. Da ferner für die beiden Cyanidkomplexe nach obigen Resultaten $m = 1$ ist, so muss der Maximalwert für n bei grossen CN'-Überschuss gefunden werden, wo $n = 1$ sich ergab. Der Maximalwert für m sollte dagegen bei maximaler $HgCN_2$-Konzentration, d. h. bei Sättigung auftreten, hier aber gaben Gefrierpunkte wie Löslichkeiten $m = 1$, so dass hier ausschliesslich die beiden Komplexe $m:n$, 1:2 und 1:1 existieren. Auf die valenztheoretische Bedeutung, die Abegg[1]) aus seiner Theorie der Kontravalenzen und der Molekularverbindungen hierfür beibringt, sei hier nur hingewiesen.

Beim Jodid liegen die Verhältnisse insofern etwas anders als bei Cl und Br, da hier noch der Komplex $m = 2$, $n = 3$ auftritt, dessen Bildungskonstante beim Jodid offenbar gross genug ist, um merkliche Konzentrationen dieses Komplexes zu erzeugen. Er wird wegen der höhern J'-Potenz [vergl. Gleichung (2)] vor etwaiger Bildung von Komplex $m = 2$, $n = 2$ bevorzugt, wie sie sich bei den andern beiden Haloiden bilden. Daraus darf man schliessen, dass für das Jodid die 2 : 3-Konstante im Vergleich zur 2 : 2-Konstante verhältnismässig, und natürlich auch absolut, grösser ist als für das Bromid und Chlorid.

Was die Reihenfolge der Wasserlöslichkeiten (1, 4, 5) sowohl der Merkuri- wie Merkurohaloide betrifft, so nehmen sie in vollem Einklange mit der Regel von Bodländer[2]) und der Theorie von Abegg und Bodländer[3]) gemäss der fallenden Elektroaffinität ab. Das Gleiche gilt von den Konstanten (6. und 8.) der Komplexbildung.

Das Verhältnis der Konstanten K_1 unter 8 ist ungefähr:

$$K_{Cl} : K_{Br} : K_J = 1 : 300 : 10000,$$

während Hellwig[4]) für die Silberhaloidkomplexe die entsprechenden Verhältnisse zu

$$1 : 2 : 445$$

fand. Man sieht, wie sehr die Verschiedenheit des Metalls, und vielleicht auch die des Komplextypus individuell wirken.

---

[1]) Christ. Vidensk. Selsk. Skrifter **1902**, Nr. **12**, S. **23**.
[2]) Diese Zeitschr. **27**, 55 (1898).
[3]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **20**, **453** (1899).
[4]) Zeitschr. f. anorg. Chemie **25**, 187 (1900).

Qualitativ dasselbe zeigt der Gang der Konstanten K_5 unter 6 für die Komplexbildung aus den Ionen; es ist nämlich:

$$K_{Cl}:K_{Br}:K_J:K_{CN} = 1 : 5.10^5 : 2{\cdot}1.10^{14} : 2{\cdot}5.10^{25}.$$

Die Dissociationskonstanten (10) der Merkurihaloide stehen nach ihrer Grössenordnung in einer in Anbetracht der Verschiedenheit der Wege und der Unsicherheit der Grundlagen (siehe Seite 717) sehr befriedigenden Übereinstimmung mit den Befunden von Luther[1]) und Morse[2]), wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2
Morse	1.10^{-14}	2.10^{-18}	1.10^{-25}
Sherrill	1.10^{-14}	$6{\cdot}5.10^{-18}$	4.10^{-25}
Luther	$1{\cdot}5.10^{-14}$		
"	$0{\cdot}2.10^{-14}$		

Wir dürfen daraus schliessen, dass die Seite 717 angenommenen Ionenkonzentrationen in der Normalelektrode annähernd richtig sind.

Benutzen wir die Mittelwerte 1.10^{-14}, $4{\cdot}5.10^{-18}$ und $2{\cdot}5.10^{-25}$ zur Berechnung der Löslichkeitsprodukte s und der maximalen $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentrationen in den gesättigten Merkurihaloidlösungen, so erhalten wir:

in	$HgCl_2$	$HgBr_2$	HgJ_2
s =	$2{\cdot}6.10^{-15}$	8.10^{-20}	$3{\cdot}2.10^{-29}$
$Hg^{\cdot\cdot}$ =	9.10^{-6}	27.10^{-8}	$2\ .10^{-10}$

Bodländer[3]) berechnet dafür aus den Bildungswärmen:

7.10^{-6}	$3{\cdot}8.10^{-8}$	$3{\cdot}2.10^{-10}$

was in der Grössenordnung bemerkenswert übereinstimmt.

Vergleichen wir damit die unter 5. angeführten maximalen $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen in den gesättigten Merkurosalzlösungen, nämlich:

in	Hg_2Cl_2	Hg_2Br_2	Hg_2J_2
$Hg_2^{\cdot\cdot}$ =	1.10^{-6}	7.10^{-8}	3.10^{-10}

so zeigt sich, dass die beiderlei maximalen Kationenkonzentrationen in merklicher Übereinstimmung der Grössenordnung stehen. Ein exakterer Vergleich ist wegen der Unsicherheit der zur Berechnung benutzten Konstanten nicht wohl angängig.

Man wird nicht einmal als sicher annehmen dürfen, dass etwa die maximale $Hg_2^{\cdot\cdot}$-Konzentration wirklich kleiner sei, als die der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionen.

Bemerkenswert erscheint jedoch, dass in Übereinstimmung mit den

[1]) Diese Zeitschr. **36**, 402 (1901).
[2]) Diese Zeitschr. **41**, 709 (1902).
[3]) Diese Zeitschr. **27**, 58 ff. (1898).

Äusserungen von Abegg und Bodländer[1]) trotz der ungeheuren Verschiedenheit der Gesamtlöslichkeiten der Merkuri- und Merkurosalze doch ihre Ionenkonzentrationen entsprechend der sehr kleinen Verschiedenheit in der Elektroaffinität von Merkuri- und Merkuroquecksilber[2]) einander so überraschend nahe liegen.

Die ungefähre Gleichheit der Quecksilberionenkonzentration in den gesättigten Merkuro- und Merkurihaloidlösungen schliesst es aus, dass beide festen Salze in irgend einer Lösung bei 25° nebeneinander im Gleichgewicht sind, da hier nach Ogg und Abel das Ionenverhältnis $\frac{Hg_2^{\cdot\cdot}}{Hg^{\cdot\cdot}} = 120$ sein muss. Die Erfahrung zeigt auch, dass diese festen Merkurihaloide in Berührung mit Quecksilber durchweg in Merkurosalz übergehen, und dies kann man auch als eine gewisse Bestätigung für die annähernde Richtigkeit der Dissociationskonstanten der Merkurihaloide ansehen, auf denen ja die Berechnung der $Hg^{\cdot\cdot}$-Ionenkonzentration der gesättigten Merkurihaloidlösungen basiert.

An dieser Stelle ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Abegg, für die Anregung zu dieser Arbeit und freundliche Hilfe bei ihrer Ausführung meinen besten Dank auszusprechen.

---

[1]) Amer. Chem. Journ. **28**, 227 (1902).

[2]) Nach Abel, Zeitschr. f. anorgan. Chemie **26**, 377 (1901) ist die Differenz 0·06 Volt.

Zum Begriffe der unabhängigen Bestandteile.

Von

J. J. van Laar.

In dieser Zeitschrift **43**, 89, 113 und 376, wird in zwei Notizen von Rud. Wegscheider und in einer von Prof. Nernst die Streitfrage über die sogenannten „unabhängigen Bestandteile", oder eher über Einschränkungsfälle der Phasenregel, nochmals erörtert.

Ich möchte darauf hinweisen, dass dieser Gegenstand keinerlei Unsicherheit zulässt, wenn die Sache nur allgemein und genau behandelt wird. In dem im Jahre 1901 erschienenen Lehrbuche von Prof. Bakhuis Roozeboom[1]) wird Herr Wegscheider alles finden können, was in dieser Hinsicht Aufklärung bringen kann.

Die Phasenregel trifft immer zu, nur muss man, wie ich schon sagte, die Sache immer allgemein auffassen, auch in speziellen Fällen.

Ich glaube darum, dass Prof. Nernst Recht hat, und nicht Herr Rud. Wegscheider[2]).

Die Sachlage ist bezüglich der beiden von Wegscheider citierten Fälle so einfach wie möglich:

$$\text{a.}\quad \underline{CaCO_3} \rightleftarrows \underline{CaO} + \underline{CO_2}.$$

Es gibt zwei Bestandteile: CaO und CO_2. Bei vier Phasen wäre die Anzahl der Freiheiten $= 0$. Bei drei Phasen, wie hier, gibt es eine Freiheit, und der Druck p wird eine Funktion von T:

$$p = f(T).$$

Sehr allgemein kann man sich denken, dass die zwei Komponenten und das gebildete $CaCO_3$ in jeder der drei Phasen gegenwärtig sind:

---

[1]) Die heterogenen Gleichgewichte vom Standpunkte der Phasenlehre I (Systeme aus einer Komponente). Braunschweig, Vieweg & Sohn; siehe speziell die ersten 45 Seiten). Auch in meinem Lehrbuche der mathem. Chemie (J. A. Barth, Leipzig 1901) glaube ich auf S. 204—206 die Theorie der Gibbsschen Phasenlehre in gedrängtester Behandlungsweise so allgemein wie möglich gegeben zu haben (siehe auch die darauf folgenden Seiten, speziell S. 215—220).

[2]) Ebenso wie in der Streitfrage über die Reaktionsgeschwindigkeiten Herr Wegscheider Recht hatte, und nicht Euler mit seiner identischen Gleichung!

$$\begin{array}{lllll} \text{I.} & (CaO) & + (CO_2) & = \underline{CaCO_3} & \text{(fest)}, \\ \text{II.} & \underline{CaO} & + (CO_2) & = (CaCO_3) & \text{(fest)}, \\ \text{III.} & (CaO) & + \underline{CO_2} & = (CaCO_3) & \text{(gasf.)}. \end{array}$$

In der ersten festen Phase kann man sich nämlich denken, dass das feste $CaCO_3$ in fester Lösung noch eine geringe Menge CaO und CO_2 enthält.

In der zweiten festen Phase kann das feste CaO fiktiv noch ein wenig $CaCO_3$ und CO_2 gelöst enthalten.

In der dritten (gasförmigen) Phase kann neben dem gasförmigen CO_2 potentiell noch ein wenig gasförmiges CaO und $CaCO_3$ gegenwärtig sein.

Es gibt dann vier Beziehungen zwischen den verschiedenen thermodynamischen Potentialen ψ, von welchen je zwei gleich sein sollen, nämlich: $\psi_1(CaO) = \psi_2(CaO) = \psi_3(CaO)$ (2 Beziehungen),
$\psi_1(CO_2) = \psi_2(CO_2) = \psi_3(CO_2)$ (2 Beziehungen).

Die Anzahl der Veränderlichen ist jedoch fünf: drei Konzentrationen c (in jeder Phase eine zwischen CaO und CO_2); weiter T und p. Also $F = 1$.

Ohnehin gibt es noch drei Beziehungen (in jeder Phase eine):

$$\psi(CaO) + \psi(CO_2) = \psi(CaCO_3),$$

aber es gibt ebensoviele Dissociationsgrade: α_1, α_2, α_3, so dass $F = 1$ bleibt.

Auch wenn Komponenten in den drei Phasen fehlen, bleibt alles das nämliche. In I fehlt z. B. CaO und CO_2. In II CO_2 (und $CaCO_3$). In III fehlt CaO (und $CaCO_3$). Das Schema wird alsdann:

I.	—	—	$CaCO_3$	(fest),
II.	CaO	—	—	(fest),
III.	—	CO_2	—	(gasf.).

Es gibt jetzt nur noch eine Beziehung:

$$\psi_2(CaO) + \psi_3(CO_2) = \psi_1(CaCO_3),$$

aber zwei unabhängige Variable, T und p, so dass wiederum $F = 1$ wird. Alle andern Beziehungen sind hinweg gefallen, aber auch alle Konzentrationen c und Dissociationsgrade α sind verschwunden.

Die Phasenregel erleidet niemals eine Einschränkung.

b. $\underline{NH_4Cl} \rightleftarrows \underline{NH_3 + HCl}$.

Wiederum gibt es zwei Bestandteile, NH_3 und HCl, aber jetzt nur zwei Phasen (eine feste und eine gasförmige). Die Anzahl der

Freiheiten ist folglich $=2$. Der Druck p ist jetzt Funktion von T und von der Zusammensetzung c der Gasmischung:

$$p = f(T, c).$$

Wiederum kann man diesen Fall behandeln, entweder als:

$$\text{I.}\quad (NH_3) + (HCl) = \underline{NH_4Cl}\quad \text{(fest)},$$

$$\text{II.}\quad \underline{NH_3} + \underline{HCl} = (NH_4Cl)\quad \text{(gasf.)},$$

oder als:

$$\text{I.}\quad — \quad — \quad NH_4Cl\quad \text{(fest)},$$

$$\text{II.}\quad NH_3 + HCl \quad — \quad \text{(gasf.)}.$$

Im ersten Fall hat man zwei Beziehungen zwischen den ψ, aber vier Veränderliche: zwei Konzentrationen c und daneben T und p. Also $F=2$. (Die zwei Beziehungen $\psi(NH_3) + \psi(HCl) = \psi(NH_4Cl)$ werden wiederum kompensiert durch zwei Variable, die Dissociationsgrade α_1 und α_2).

Im zweiten Fall hat man einfach die eine Beziehung:

$$\psi_2(NH_3) + \psi_2(HCl) = \psi_1(NH_4Cl),$$

und drei Variable, nämlich c (in der Dampfphase), T und p.

Und nun irrt sich Herr Wegscheider, wenn er darauf hinweist, dass bei äquivalenten Mengen NH_3 und HCl $F=1$ wird.

Nein, F bleibt $=2$.

Denn wenn in der Beziehung:

$$p = F(T, c)$$

p eine Funktion von zwei Variablen T und c ist, wird p nicht eine Funktion von einer Variablen, wenn man z. B. c künstlich und absichtlich (dadurch, dass von vornherein kein Übermass, weder von NH_3, noch von HCl gegenwärtig ist) konstant hält. Man könnte sogar ohnehin auch noch T konstant halten, und dann wäre p für diesen speziellen Fall sogar konstant! Denn es würde gar nichts geschehen, ebensowenig wie beim System $CaO + CO_2 = CaCO_3$, wenn man alles in einem geschlossenen Gefäss auf konstante Temperatur hielt. Man könnte dann 1000 Jahre lang warten, bevor der Druck sich änderte.

Eine Funktion von zwei Variablen bleibt eine solche. Man kann ja immer die zwei Variabeln unabhängig voneinander sich ändern lassen, aber man kann dieselben auch, eine oder beide, konstant halten. Nichts nötigt uns, die Variablen wirklich zu variieren; man ist frei. Die Anzahl der Freiheiten bleibt zwei, und Prof. Nernst hat recht.

Was nun schliesslich die „unabhängigen Bestandteile" betrifft, so bleiben nur in Fällen, wo kein Übermass von irgend einem der

Spaltungsprodukte möglich ist, diese Spaltungsprodukte ausser Betracht. So bildet z. B. dass Wasser, wo Moleküle $(H_2O)_2$ neben den Spaltungsprodukten, nämlich neben einfachen H_2O-Molekülen gegenwärtig sind, nur eine Komponente. Man betrachtet als solche immer die ganze Wassermenge mit sich änderndem Dissociationsgrad α. Das gibt eine neue Beziehung $\psi(H_2O)_2 = 2\psi(H_2O)$, aber auch eine neue Variable α, so dass die Phasenregel ungeändert bleibt. Ebenso bildet gelöstes KCl eine Komponente, sei es auch, dass das KCl teilweise elektrolytisch dissociiert ist. Die ganze gelöste KCl-Menge, nicht die speziellen „Molekülarten", bilden hier die Komponente; der Dissociationsgrad α als neue Variable wird wiederum kompensiert durch die neue hinzutretende Beziehung $\psi(K^{\cdot}) + \psi(Cl') = \psi(KCl)$.

22. April 1903.

Zur Thermodynamik des Kadmiumelements.

Von

R. A. Lehfeldt[1].

Cohen[2]) berechnet die Reaktionswärme in diesem Elemente zu 47880 (elektrisch), resp. 47286 (kalorimetrisch) cal. Die Rechnung gründet sich auf den Wert des dynamischen Äquivalents:

0·2362 cal. = 1 Joule

oder: 4·234 Joule = 1 cal. (bei 18°).

Die letztere Zahl ist jedoch sicher zu hoch. Day[3]) hat die Messungen von Rowland neu berechnet und gibt 4·184 an. Nimmt man diese Zahl an und ferner, dass dem elektrochemischen Äquivalent (F) 96600 Coulomb entsprechen, so erhält man aus den Cohenschen Zahlen die Werte **197450** (elektrisch), resp. **197540** (kalorimetrisch) Joule.

---

[1]) Übersetzt von W. Böttger.

[2]) Diese Zeitschr. **34**, 620 (1901).

[3]) Physik. Rev. **6**, 193—222 (1890).

Referate.

72. Über das Glaukisieren verschiedener Feldspäte von C. Viola (Ztschr. f. Krystallographie **34**, 171—195. 1901). Mit dem Ausdrucke „Glaukisieren" bezeichnet der Verf. ein eigentümliches Schillern verschiedener Mineralien (Mondstein von Ceylon, Adular vom Zillerthal, Albite von Amelia, Lakous, Schmirn), wobei das zurückgeworfene diffuse Licht die blaue Farbe des Himmels hat, gegenüber den Erscheinungen des Labradorisierens, Irisierens, Aventurisierens u. s. w. Auf Grund einer Zusammenstellung von diesbezüglichen Tatsachen werden die Theorie von Reusch (Reflexion durch die innern Durchgänge, dünne Blättchen) und von Schrauf (dünne polarisierende Blättchen von doppeltbrechender Substanz) als unhaltbar zurückgewiesen, und als Erklärung wird die Theorie der trüben Medien (Lord Rayleigh, Tyndall) angenommen. *E. Brauer.*

---

73. Zur Frage der Geschwindigkeit des Wachstums und der Auflösung der Kristallflächen von G. Wulff (Ztschr. f. Krystallographie **34**, 449—530. 1901). Kristalle, die in ihre übersättigte Lösung gebracht werden, zeigen ein verschieden schnelles Fortschreiten der einzelnen Kristallflächen. Unterscheidet man Wachstum längs der Flächennormale (Wachstum schlechthin) vom tangentialen Wachstume (Ausbreitung), so ergibt eine einfache Überlegung, dass bei Verschiedenheit der Wachstumsgeschwindigkeiten sich auf dem Kristall diejenigen Flächen am stärksten entwickeln, welche die geringste Wachstumsgeschwindigkeit besitzen.

Zunächst untersuchte der Verf. die Konzentrationsströmungen, die beim Wachsen der Kristalle in übersättigten Lösungen auftreten. Er konnte sie mit Hilfe einer vereinfachten Anordnung der Töplerschen Schlierenmethode photographieren und dabei feststellen, dass bei schwachen Strömen der Kristall regelmässiger wächst, bei starken aber mehr und mehr abgerundet wird. Die schädliche Wirkung dieser Konzentrationsströme wurde zunächst in der Weise eliminiert, dass je zwei zu untersuchende Flächen dieselbe Orientierung zur Richtung der Ströme erhielten.

Als Material für Bestimmungen der Wachstumsgeschwindigkeiten dienten Kristalle von Zinkammonsulfat in einer wenig übersättigten Lösung des damit isomorphen Eisenammonsulfats. Auf polierten Schnitten senkrecht zur Kante der zu vergleichenden Flächen lässt sich nach Behandlung mit Kaliumferricyanid die Trennungslinie zwischen Kern und Kruste scharf messen. Die gefundenen Geschwindigkeiten liegen zwischen dem Einfachen und Dreifachen einer Vergleichsgeschwindigkeit und zeigen grosse Mannigfaltigkeit.

Ferner wurden Messungen der Auflösungsgeschwindigkeit von Kristallflächen angestellt, wozu aus Kristallen von Mohrschem Salz parallel zu den Flächen planparallele Plättchen ausgeschnitten wurden, welche hernach in eine untersättigte Lösung gebracht und darin unter Umschütteln einige Zeit gelassen wurden.

Mit Hilfe einer Mikrometerschraube wurde vorher und nachher die Dicke der Plättchen gemessen. Das Ergebnis war, dass sich fast keine Unterschiede in der Auflösungsgeschwindigkeit der Kristallflächen zeigte, so dass von einer Reziprozität der beiden Erscheinungen: Wachstum und Auflösung, wie bisher von vielen Forschern angenommen wurde, keine Rede sein kann.

Folgende Übersicht erleichtert die Auffassung.

	Geschwindigkeiten	
Flächensymbole:	des Wachstums:	der Auflösung:
(201)	1·00	1·00
(110)	1·96	0·99
(001)	2·25	0·29
(111)	2·50	—
(111)	2·64	1·17
(011)	2·77	0·94
(010)	—	1·16
(320)	—	1·08

Kontrollversuche, bei denen die Wirkung der Konzentrationsströme durch in Drehung versetzte Kristallisiergefässe aufgehoben wurde, und deren Ergebnisse infolge davon doppelt so genau ausfielen, zeigten dasselbe Bild.

Als Ursache für diese mangelnde Reziprozität erkennt Verf. das Auftreten von Ätzfiguren, die die Messung der wirklichen Auflösungsgeschwindigkeit einer Fläche unmöglich machen. Eine solche mit Ätzfiguren bedeckte Fläche ist hernach aus Flächen ganz verschiedenen kristallographischen Charakters zusammengesetzt, und es muss sich daher eine für alle Flächen etwa gleiche mittlere Auflösungsgeschwindigkeit zeigen.

Ferner entwickelt der Verf. auf Grund einer Theorie von P. Curie (1885), wonach der wachsende Kristall eine solche Gestalt annehmen muss, bei welcher seine Oberflächenenergie ein Minimum ist, eine einfache Beziehung zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und Kapillaritätskonstante der einzelnen Kristallflächen gegenüber der Mutterlauge. Danach wird das Minimum der Oberflächenenergie bei gegebenem Volum des Kristalls dann erreicht, wenn die Abstände seiner Flächen von einem und demselben Punkte proportional deren Kapillaritätskonstanten sind. Da die Länge jeder Normalen die Wachstumsgeschwindigkeit der zugehörigen Fläche angibt, so kann man durch Messung der relativen Wachstumsgeschwindigkeiten der Kristallflächen unmittelbar die relativen Kapillaritätskonstanten dieser Flächen in Bezug auf die Mutterlauge bestimmen.

Hiermit bringt Verf. zum Schlusse noch eine Hypothese von Sohncke (1888) in Zusammenhang, welche dahin lautet, dass im allgemeinen die am dichtesten mit Molekeln besetzten Flächen sich am leichtesten an der Oberfläche des Kristalls bilden.

Diese letztere Eigenschaft entspricht nach dem Obigen der kleinsten Wachstumsgeschwindigkeit, und der Verf. stellt daher die Gleichung auf:

$$k \times \varrho = a;$$

k = Wachstumsgeschwindigkeit-Kapillaritätskonstante der Fläche: ϱ = retikuläre Dichte (Molekelkonzentration der Fläche); die Grösse a bezeichnet der Verf. mit dem Namen molekularer Wachstumsenergie. Ihr Zahlenwert ist für die untersuchten Flächen an Eisenammonsulfatkristallen (siehe Tabelle) nicht sehr ver-

schieden, so dass man an eine Konstante denken könnte. Doch hat sich diese Beziehung bei andern Salzen nur qualitativ bestätigen lassen. (Vergl. folg. Referat.)

E. Brauer.

---

74. Studien über relative Wachstumsgeschwindigkeit der Kristallflächen von Weyberg (Ztschr. f. Krystallographie **34**, 531—538. 1901.) Zur Prüfung der in der Abhandlung von G. Wulff (siehe voriges Referat) gegebenen Beziehung zwischen Wachstumsgeschwindigkeit und retikulärer Dichte der einzelnen Kristallflächen wurden Kristalle von Kaliumaluminiumalaun in Eisenammoniumalaunlösung (reguläres System) weitergezüchtet und die Wachstumsgeschwindigkeiten von drei Flächen gemessen. Das Verhältnis der Zunahmen erwies sich indes von dem Grade der Übersättigung abhängig, so dass an eine genaue Prüfung der Beziehung nicht zu denken war; qualitativ war die geforderte Reihenfolge vorhanden.

E. Brauer.

---

75. Beiträge zur zonalen Kristallographie von E. von Fedorow (Ztschr. f. Krystallographie **35**, 25—148. 1901). Der Verfasser hatte in den vorangegangenen Abhandlungen gleichen Titels den Zonenbegriff so weit geführt, dass er in diesen beiden Abhandlungen an die Lösung des Grundproblems der zonalen Kristallographie: die Auffindung der richtigen Aufstellung jedes gegebenen Kristalls, gehen konnte. Aus der Zusammenstellung der Ergebnisse seien nun folgende Punkte angeführt.

(13.) Aus dem Vorhergehenden folgt, dass das ganze Gebiet der Kristallographie sich in zwei Hauptteile gliedern lässt, welche als Typen bezeichnet werden: a. die Kristalle des kubischen und b. die Kristalle des hypohexagonalen Typus.

Die Kristalle der kubischen und tetragonalen Syngonie sind nur mit dem ersten Typus vereinbar, und für sie ist der zweite Typus ausgeschlossen. Umgekehrt sind die Kristalle der hexagonalen Hyposyngonie nur mit dem zweiten Typus vereinbar und schliessen den ersten ganz aus. Für sämtliche übrigen Kristalle sind beide Typen zulässig, und die richtige Zugehörigkeit kann nur erfahrungsmässig aufgeschlossen werden.

(19.) Da es ganz unerlaubt ist, in einer und derselben Klasse das zu vereinigen, was von Grund aus verschieden ist und verschiedenen Typen angehört, so sind die Klassen nur als die untergeordneten Abteilungen jedes Typus aufzufassen. Demgemäss erscheinen die Begriffe der Symmetrieart und der Kristallklasse von Grund aus verschieden.

(20.) Dem kubischen Typus sind fünf kubische, sieben tetragonale, fünf hypotrigonale, drei rhombische, drei monokline und zwei trikline, also zusammen 25 Kristallklassen untergeordnet.

(21.) Dem hypohexagonalen Typus sind zwölf hexagonale, drei rhombische, drei monokline und zwei trikline, also zusammen 20 Kristallklassen untergeordnet.

(22). Das ganze Kristallreich umfast also 45 Klassen bei nur 32 Symmetriearten.

E. Brauer.

---

76. Über Ktypeït und Conchit von H. Vater (Ztschr. f. Krystallographie **35**, 149—178. 1901). Der Karlsbader Erbsenstein, den schon Berzelius als Aragonit erkannte, soll nach Lacroix eine bisher unbekannte Modifikation des Cal-

ciumkarbonats, den Ktypeït, enthalten. Verf. zeigt, dass die angeblich typischen Eigenschaften dem Aragonit in jener besondern Anordnung eigentümlich sind. Ein Unterschied besteht noch im spezifischen Gewicht. Ob derselbe aber von einem besondern reichlichen Auftreten von Poren oder von einem selbständigen Mineral herrührt, muss noch untersucht werden.

Die von Kelly aufgestellte Modifikation Conchit, die angeblich in den Muschelschalen vorhanden sei, wird ebenfalls als Aragonit erwiesen, in Übereinstimmung mit R. Brauns (vergl. Ref. 77).

Dagegen erhielt der Verf. viermal eine neue, noch weniger stabile kristallinische Modifikation als Aragonit mit dem spezifischen Gewicht 2·54; sie geht schon durch Liegen in kochendem Wasser in eine spezifisch schwerere über.

E. Brauer.

---

77. **Über das Verhältnis von Conchit zu Aragonit** von R. Brauns (Centralbl. f. Miner. 1901. Nr. 5). Verf. zeigt durch einen Vergleich der mechanischen und optischen Eigenschaften der beiden genannten Stoffe, dass der Conchit keine neue Modifikation sein kann. (Vergl. auch H. Vater, Ref. 76.)

E. Brauer.

---

78. **Untersuchungen im Gebiete der optischen Eigenschaften isomorpher Kristalle** von G. Wulff (Ztschr. f. Krystallographie **36**, 1—28. 1902). Ausgehend von einem Satze Retgers: „Bei isomorphen Mischungen herrscht eine Proportionalität zwischen spezifischem Gewicht (bez. spezifischem Volum) und chemischer Zusammensetzung", bestimmte der Verf. die Auslöschungswinkel zweier isomorpher Salze von sehr nahe gleichem Molekurlarvolumen, aber sehr verschiedenem spezifischen Gewichte, und fand, dass die daraus sich ergebenden Brechungsindizes der Mischkristalle den Volumen der sich mischenden Kristalle proportional sind, nicht den Massen. Auch die Grösse der Doppelbrechung erwies sich als proportional den Volumanteilen der Komponenten, so dass diese Regel überhaupt für die optischen Eigenschaften von Mischkristallen gültig erscheint.

Eine Anwendung der beiden Prüfungsmethoden auf sieben verschieden zusammengesetzte Plagioklase ergibt, dass diese keine isomorphe Reihe bilden.

E. Brauer.

---

79. **Einige Beobachtungen über das Wachstum der Kaliumaluminiumalaunkristalle** von Z. Weyberg (Ztschr. f. Krystallographie **36**, 40—61. 1902). Die Arbeit enthält experimentelle Einzelheiten über den Einfluss der Konzentrationsströme und andern Bedingungen auf die Bildung und den äussern Habitus von Kristallen, wie Vicinalflächen, Einschlüsse, Flächenstreifung, breite Abstumpfung von Kanten. *E. Brauer.*

---

80. **Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Kristall und Molekül** von H. Zirngiebl (Ztschr. f. Krystallographie **36**, 117—150. 1902). Es wurde untersucht, welchen Einfluss 1. die Ersetzung der Karboxylgruppe durch die Sulfogruppe, 2. der Methylengruppe durch die Imidogruppe, 3. von Sauerstoff durch Halogen auf die kristallographische Struktur haben. Der Einfluss ist, entsprechend der grossen chemischen Ähnlichkeit der betreffenden Verbindungen

im ganzen sehr gering; er wächst mit abnehmender Grösse der Molekel der verglichenen Stoffe.

Es gelang dem Verf. jedoch nicht, weder durch Änderung des Mischungsverhältnisses, noch durch Variation des Lösungsmittels, Mischkristalle zu erhalten. Auch ein anderes Kriterium des Isomorphismus, die Auslösung übersättigter Lösungen des einen Stoffes durch Keime des andern, konnte nicht konstatiert werden. *E. Brauer.*

---

81. Über Pyro- und Piëzomagnetismus der Kristalle von W. Voigt (Kgl. Gesellsch. der Wissensch. Göttingen. Math. naturwissensch. Kl. 1—19. 1901). In Analogie zu den pyro- und piëzoelektrischen Erscheinungen muss angenommen werden, dass gewisse Kristalle durch Temperaturänderung und durch Deformation auch magnetisch erregt werden können. Zunächst stellt Verf. allgemein fest, welche Kristallgruppen überhaupt diese Erregbarkeit besitzen können, und untersucht unter bedeutenden Schwierigkeiten je zwei Präparate auf Pyro- und Piëzomagnetismus. Es ergaben sich die Zahlen $1{\cdot}6 \times 10^{-6}$ und $0{\cdot}6 \times 10^{-6}$, beziehentlich $1{\cdot}0 \,.\, 10^{-9}$ und $0{\cdot}6 \,.\, 10^{-9}$ (c-g-sek.) pro Volumeinheit als obere Grenzwerte.

E. Brauer.

---

82. Bestimmung der Dielektrizitätskonstanten von Kristallen im homogenen elektrischen Feld von R. Fellinger (Inaug.-Diss. München 1899. Ref. nach Beckenkamp, Ztschr. f. Krystallographie **35**, 184—188. 1901). Verf. benutzte eine von Graetz und Fomm (1893) angegebene Methode, nach welcher Stäbchen oder Scheibchen des zu untersuchenden Stoffes zwischen die an einem Induktionsapparat angeschlossenen Platten eines Kohlrauschschen Kondensators gebracht werden und hierbei Drehungsmomente erleiden, deren Grösse ein Mass für die Dielektrizitätskonstante ist. Verf. fand: (D_1 parallel, D_2 senkrecht zur optischen Achse)

für Quarz	$D_1 = 5{\cdot}06$		(Curie $D_1 = 4{\cdot}55$)
	$D_2 = 4{\cdot}69$		„ $D_2 = 4{\cdot}49$)
für Turmalin	$D_1 = 6{\cdot}54$		„ $D_1 = 6{\cdot}05$)
	$D_2 = 7{\cdot}13$		„ $D_2 = 7{\cdot}10$)
für Calcit	$D_1 = 7{\cdot}56$	bez. $9{\cdot}21$	(war nicht frei
	$D_2 = 8{\cdot}49$	„ $9{\cdot}98$	von Rissen)

Calcit: dagegen

Curie	$D_1 = 8{\cdot}03$	$D_2 = 8{\cdot}48$
Romich und Nowack	$D_1 = 7{\cdot}5$	$D_2 = 7{\cdot}7$—$8{\cdot}4$

dies., bei dauernder Ladung:

$D_1 = 8{\cdot}5$ $D_2 = 9{\cdot}9$.

Für Baryt (D_1 parallel zur zweiten Mittellinie, D_2 senkrecht zur optischen Achsenebene, D_3 parallel zur ersten Mittellinie):

$D_1 = 5{\cdot}97$ $D_2 = 10{\cdot}09$ $D_3 = 7{\cdot}00$

an anderm Material:

$D_1 = 7{\cdot}13$ $D_2 = 11{\cdot}91$.

Für Aragonit (D_1 parallel zur ersten Mittellinie, D_2 senkrecht zur optischen Achsenebene):

$D_1 = 6{\cdot}01$ $D_2 = 9{\cdot}14$

Während beim Quarz, Turmalin und Calcit die Werte der Dielektrizitätskonstanten wenigstens dem optischen Charakter entsprechen, ist dies beim Baryt nicht der Fall; dem mittlern Werte der optischen Elastizität entspricht hier der grösste Wert der Dielektrizitätskonstanten.

Beckenkamp bringt dies mit einigen andern Beobachtungen (von Hankel und von sich) in Zusammenhang und schliesst, dass die Barytkristalle Mischungen von Partikelchen niedrigerer Symmetrie seien, die zu einander die Lage von Ergänzungszwillingen haben. *E. Brauer.*

---

83. **Ungewöhnlich lange Beständigkeit einiger Schwefelmodifikationen** von R. Brauns (Centralbl. f. Mineral. 1902. Nr. 1). Verf. besitzt Präparate von monoklinem prismatischem Schwefel, die seit drei Jahren unverändert geblieben sind. Erschütterungen der Reise, Temperaturschwankungen und Erwärmung im Projektionsapparat haben nicht eingewirkt. Ebenso haben sich auch von dem sonst sehr unbeständigen konzentrisch-schaligen Schwefel kleine Kriställchen erhalten; allerdings sind diese (sie bildeten sich durch Destillation in Luftblasen unter dem Deckgläschen) durch die Nachbarschaft der rhombischen Gesamtmenge nicht unbegrenzt haltbar, da sie infolge der Verschiedenheit des Dampfdruckes von diesen allmählich aufgezehrt werden müssen. Endlich besitzt Verf. auch feine Häutchen von amorphem Schwefel, in Canadabalsam eingebettet, seit drei Jahren. *E. Brauer.*

---

84. **Natürliche Ätzfiguren am Baryt** von E. Sommerfeldt (Centralbl. f. Mineral. 1902. Nr. 4). Verfasser beobachtete am Baryt (vergl. Ref. 82) an der Hand von Ätzfiguren einen niedrigern Grad von Symmetrie, als der äussern Gestalt entspricht, versucht aber, diesen Fall und allgemein alle derartigen Befunde auf Beimischungen eines fremden Stoffes (unter Bildung einer festen Lösung) darzustellen. Ähnlich wie auf diese Weise optische Anomalien hervorgerufen werden können, sollen auch Anomalien in den Ätzwirkungen zu erwarten sein, wenn der fremde Stoff eine niedrigere Symmetrie besitzt. Übrigens zeigt der Baryt die besondere Merkwürdigkeit, dass die grössern Ätzfiguren unter dem Mikroskop aus einzelnen kleinen, verschieden gestalteten und verschieden orientierten Individuen zusammengesetzt erscheinen. *E. Brauer.*

---

85. **Kristallographische Untersuchungen über die Umlagerung und die Struktur einiger mimetischer Kristalle** von O. Mügge (neues Jahrb. f. Mineral. Beilage-Bd. 14, 246—318. 1901). Verf. führt die Umwandlung gewisser Kristalle (Aragonit, Leucit) in solche von höherer Symmetrie (Calcit, regulärer Leucit) bei erhöhter Temperatur auf eine molekulare Zwillingsbildung zurück, deren Beginn schon unterhalb der Umwandlungstemperaturen in geringem Masse wahrnehmbar sein soll. Makroskopische Zwillingsbildung bedeutet nach dem Verfasser eine Annäherung an den höher symmetrischen Gleichgewichtszustand. *E. Brauer.*

---

86. **Die Synthese der Mineralien und Gesteine** von Th. Liebisch (Festrede z. akad. Preisverteilg. Göttingen. 1901). Darin wird zunächst ein Abriss der Geschichte der experimentellen Arbeit auf diesem Gebiete gegeben, von Hall (Ende des 18. Jahrh.) angefangen bis zu den französischen Forschern der 50er bis

70er Jahre. Den Schluss bildet eine Würdigung der Bedeutung, welche die thermodynamischen Arbeiten eines Bunsen, van't Hoff, Gibbs, Roozeboom für die Aufklärung der Genese unserer Erde haben. *E. Brauer.*

---

87. **Einige Beobachtungen über Kiesel- und Kalknadeln von Spongien** von O. Bütschli (Ztschr. f. wissenschaftl. Zoologie **69**, 237—286. 1901). In Weiterführung seiner Untersuchungen über Mikrostrukturen fand Verf. auch an den Kiesel- und Kalknadeln tierischen Ursprungs das Maschengefüge wieder, zwar nicht beim Betrachten des normalen Zustandes, sondern erst nach schwachem Glühen. Diese Wirkung des Ausglühens soll nach den Erfahrungen des Verf. darauf hindeuten, dass die ursprünglich vorhandenen, unter der Grenze der Sichtbarkeit befindlichen Hohlräumchen (in einem Präparate waren sie ohne weiteres sichtbar) sich zu grössern vereinigen unter gleichzeitiger Verdickung der Wände. Mit dem Erhitzen ist bei den Kieselnadeln eine Dickenzunahme verbunden, bei der Kalknadel fehlt solche; die Länge bleibt in beiden Fällen unverändert.

E. Brauer.

---

88. **Zur Physik des Vulkanismus** von S. Arrhenius (Geol. Fören. Förhandl. Nr. 201. Bd. 22. Heft 5). Verf. nimmt an, dass das hocherhitzte und stark komprimierte Wasser, wie man es in den grossen Tiefen der Erde voraussetzen muss, wesentlich andere Eigenschaften habe als das gewöhnliche flüssige Wasser, dass es dort eine bedeutend stärkere Säure als Kieselsäure sei und infolgedessen mit dem zähflüssigen Magma chemisch unter Volumvergrösserung reagiere. Daraus leitet er dann die typischen Erscheinungen des Vulkanismus ab.

E. Brauer.

---

89. **Die Dichte des flüssigen und des festen Magmas** von C. Doelter (Neues Jahrb. f. Mineral. 1901. Bd. II. 141—157). Es wurden von sieben geschmolzenen Mineralien die Dichten angenähert in der Weise bestimmt, dass kleine Stücke andererer Mineralien von höherm Schmelzpunkte und verschiedener Dichte auf ihre Schwimmfähigkeit in der Schmelze geprüft wurden. Es ergab sich, dass die Dichten der Schmelzen in allen Fällen kleiner waren als die von entsprechenden festen kristallinischen Gesteinsproben; die glasigen (schnell gekühlten) Proben haben etwa die gleiche Dichte wie die Schmelzen. Verf. hofft, mit einem in Konstruktion begriffenen Schwimmkörper aus Platin später genaue Zahlen geben zu können. *E. Brauer.*

---

90. **Über die Bestimmung der Schmelzpunkte bei Mineralien und Gesteinen** von C. Doelter (Tscherm., mineral. u. petrogr. Mitteilungen **20**, 210—232. 1901). Verf. benutzte sehr hohe Porzellan- oder Schamottetiegel, brachte das Mineralpulver hinein und tauchte in dieses ein Lechateliersches Pyrometer, das gegen Feuergase möglichst geschützt war. Als Schmelzpunkt nimmt Verf. diejenige Temperatur, bei welcher das Mineral, weit oberhalb des Eintretens der sog. Frittung, wachsweich wird und an Porzellan, Platin u. s. w. anklebt. Mehrere Grade darüber wird die Schmelze völlig flüssig. Die einzelnen Bestimmungen variieren selten um mehr als 20°.

Die meisten beobachteten Schmelzpunkte liegen zwischen 1000° und 1300°.

Eisen- und Thonerdegehalt erniedrigen allgemein den Schmelzpunkt; Kalium erhöht ihn gegenüber dem Natrium, ebenso Magnesium gegenüber Calcium, Aluminiumoxyd gegenüber Eisenoxyd. Bei den Plagioklasen ordneten sich die Schmelzpunkte in gleiche Reihe wie die Zusammensetzung (isomorphe Gemische, Mischungsregel).

Bei Gesteinen ist mit dem Eintritt der Erweichung im allgemeinen nur die Schmelzung eines Teiles des Mineralgemenges verbunden. Deshalb sind die hier erhaltenen Temperaturen nur ganz angenähert. Doch lassen sie eine Steigerung der Schmelztemperatur mit zunehmendem SiO_2 = Gehalte erkennen.

E. Brauer.

---

91. Die Schmelzbarkeit der Mineralien und ihre Löslichkeit in Magmen von C. Doelter (Tscherm. mineral. u. petrograph. Mitteilungen 20, 307—330. 1901). Verfasser gibt an, dass bei seinen Versuchen der „Schmelzpunkt" (siehe Ref. 90) eines Gemenges von Mineralien mit grosser Genauigkeit dem Mittel aus den Schmelzpunkten der Bestandteile entspreche.

Im zweiten Teil der Arbeit, Löslichkeit betreffend, identifiziert Verf. ohne weiteres Löslichkeit mit Lösungsgeschwindigkeit. Weil es fraglich ist, ob in seinen Versuchen Gleichgewichte erreicht wurden, wird von einer Inhaltsangabe abgesehen werden. *E. Brauer.*

---

92. Über die Natur der Elektrizitätsleitung in elektrolytischen Glühkörpern von Emil Bose (Göttinger Nachrichten 1902, 1). Die festen schwer schmelzbaren Metalloxyde, die seit ihrer Verwendung als Glühkörper in der Nernstlampe ein erhöhtes Interesse beanspruchen dürfen, bleiben bekanntlich unverändert, wenn sie von einem Gleichstrom durchflossen werden, auch wenn die hindurchgegangene Elektrizitätsmenge mehrere tausendmal grösser ist als die zur Zersetzung der ganzen Massen erforderliche. Für dieses auffallende und auf den ersten Blick mit der Annahme einer elektrolytischen Leitung schwer vereinbar erscheinende Verhalten ist von Nernst die Erklärung gegeben worden, dass es sich um einen Reststrom handelt, der unter den gegebenen Umständen sehr hohe Werte erreichen kann. Die Versuche des Verf. bringen weitere Beweise für diese Auffassung. Wird der Stift im Vakuum mit Gleichstrom gebrannt, so nimmt die Leitfähigkeit sehr beträchtlich zu, sie steigt unter Umständen auf das Zehnfache, und zwar kann diese Zunahme, wie besondere Versuche zeigten, nicht etwa auf die Erreichung einer höhern Temperatur zurückgeführt werden. Lässt man den Stift im Vakuum erkalten, so bekommt er ein dunkelgraues oder tiefschwarzes Aussehen, das beim Brennen in Luft gleichzeitig mit der erhöhten Leitfähigkeit wieder verschwindet. Alles dies weist auf eine Metallabscheidung hin. Anderseits zeigt sich, dass es beim Brennen des Stiftes nie gelang, ein gutes Vakuum herzustellen. Dass dies durch eine elektrolytische Abscheidung von Sauerstoff und nicht etwa durch die Dissociation des Oxyds veranlasst wird, beweist das Ausbleiben dieser Erscheinung bei Anwendung von Wechselstrom. Endlich wird noch eine sehr schöne Erscheinung, nämlich des Auftreten eines himmelblauen Leuchtens in der Umgebung des Stiftes, das beim Brennen mit Gleichstrom auftritt, beschrieben; die Ursache davon sieht der Verf. im Verbrennen des zerstäubten Metalles. — Der Glühkörper sendet Kathodenstrahlen aus, doch darf man daraus nicht schliessen, dass ein fester Elek-

trolyt diese Eigenschaft besitzt, weil ja nach dem Vorausgehenden der im Vakuum brennende Stift kein reiner Elektrolyt ist, sondern zum Teil aus reduziertem Metall besteht. *V. Rothmund.*

---

93. Über magnetische Suszeptibilität und Atomvolumen von Stefan Meyer (Phys. Ztschr. 1, 433—434). Der Verf. hatte früher (32, 409) einen Zusammenhang zwischen Atomvolumen und Magnetisierungszahl der Elemente aufgestellt, der sich in dem Satz aussprechen lässt, dass die stark magnetischen Elemente in den Minimis der Atomvolumkurve und den diesen vorausgehenden Teilen ihren Platz finden, während in den Maximis und ihrer Umgebung die diamagnetischen Elemente stehen. Dieser Satz wird gegen die Einwände von L. Errera verteidigt, nach dessen Anschauung die geraden Reihen des periodischen Systems die paramagnetischen, die ungeraden die diamagnetischen Elemente enthalten.

V. Rothmund.

---

94. Magnetisierungszahlen seltener Erden (Wiener Sitzungsber. **110**, Abt. IIa Juni 1901). — **Notiz über das magnetische Verhalten von Europium, Samarium und Gadolinium** (Wiener Sitzungsber. **111**, Abt. IIa, Febr. 1902) von Stefan Meyer. Der Verf. stellt die von ihm und andern Autoren an möglichst reinem Material erhaltenen Magnetisierungszahlen der Oxyde und einiger Salze der seltenen Erden zusammen. In folgender Tabelle sind die Werte des Atommagnetismus ($K.10^6$), wie sie sich aus diesen Messungen ergeben, und der Atomgewichte (α) der seltenen Erden angegeben.

	La	*Ce*	*Pr*	*Nd*	*Sa*	*Eu*	*Gd*	*Ho*	*Er*	*Vb*
$\alpha =$	138	140	140	144	150	151	156	160	166	173
$K \cdot 10^6 =$	—0·07	+0·01	+3·3	+5·2	+11·2	+4·9	+27·3	+50	+38·2	+6

Auffallend ist die grosse Verschiedenheit dieser Werte bei chemisch so nahe verwandten Elementen. Diese berechtigt zu der Hoffnung, dass die Bestimmung der Magnetisierungszahl hier auch analytische Wichtigkeit gewinnen kann.

V. Rothmund.

---

95. Untersuchungen über die Druckkräfte des Lichtes von P. Lebedew (Drudes Ann. 6, 433—458. 1901). Dem Lichtdruck ist in den letzten Jahren ein besonderes Interesse entgegengebracht worden, seit er durch Arrhenius zur Erklärung kosmischer Phänomene herangezogen wurde. Ein einwandfreier experimenteller Nachweis der Druckkräfte des Lichtes war aber bisher nicht gelungen und scheint auch, wenn man die Kleinheit derselben berücksichtigt, ausserordentlich schwierig. Dass die Bewegung des Radiometers auf andern Ursachen beruht, ist jetzt allgemein zugegeben; eine Rechnung zeigt, dass die hier wirkenden Kräfte rund 10000 mal grösser sind als die Druckkräfte des Lichtes nach Maxwell. — Das wesentlichste der Versuchsanordnung war ein drehbarer Flügelapparat mit Flügeln aus Platin, Nickel oder Aluminium, auf welche das Licht einer Bogenlampe fiel, und deren Drehung gemessen wurde. Zur Vermeidung sekundärer Störungen erwies es sich als zweckmässig, abwechselnd die eine oder andere Seite der Flügel zu belichten, die von der Glaswand absorbierbaren Strahlen durch ein Strahlenfilter zu entfernen und endlich die Evakuierung des Glasgefässes, in welchem sich der Apparat befand, möglichst weit zu treiben. Auf die weitern experimentellen

Einzelheiten der ungemein sorgfältigen Untersuchung kann hier nicht eingegangen werden. Das Ergebnis war der experimentelle Nachweis eines von der Strahlung ausgeübten Druckes, der der Energiemenge proportional ist und nicht von der Farbe abhängt, und dessen Grösse innerhalb der Versuchsfehler mit dem von Maxwell berechneten Werte übereinstimmt. *V. Rothmund.*

---

96. Über die angebliche Anomalie des Sauerstoffs bei geringem Drucke von M. Thiesen (Drudes Ann. **6**, 280—301. 1901). Nach einer zuerst von Bohr gemachten Beobachtung soll der Sauerstoff bei geringen Drucken nicht nur eine merkliche Abweichung vom Boyleschen Gesetz, sondern auch eine eigentümliche Zustandsänderung bei einem Druck von etwa 0·7 mm zeigen, indem zu diesem Druck zwei verschiedene Dichten gehören. Diese zunächst sehr befremdende Beobachtung hätte wohl kaum so grosse Beachtung gefunden, wenn nicht von andern Beobachtern ähnliche, freilich der Grösse nach nicht mit der von Bohr entdeckten übereinstimmende Anomalien aufgefunden worden wären, so dass sie von Battelli als sicher festgestellt angesehen wurde. Bei seinen eigenen sorgfältigen Versuchen konnte der Verf. nichts von einer derartigen Anomalie entdecken. Es ist also sehr wahrscheinlich, dass die Beobachtungen, welche die Anomalie ergaben, durch Versuchsfehler entstellt sind, was eine kritische Besprechung der betreffenden Versuche durch den Verf. als ganz gut möglich erscheinen lässt, und der Sauerstoff sich auch bei kleinen Drucken normal verhält.

V. Rothmund.

---

97. Die innere Reibung von Argon und ihre Änderung mit der Temperatur (Dissertation von Hugo Schultze Halle 1901). Der Verf. hat nach einer ausführlich beschriebenen Methode, die er für wesentlich genauer hält als die von Lord Rayleigh angewendete, folgende Werte für den Koeffizienten der innern Reibung des Argons (Luft = 1) gefunden.

Temperatur	15°	99·7°	183·7°
Reibungskoeffizient	1·227	1·241	1·234

die übrigens von den Werten von Lord Rayleigh (1·21 bei Zimmertemperatur) nur unmerklich abweichen. Der absolute Reibungskoeffizient, sollte nach der kinetischen Gastheorie bei einem einatomigen Gas proportional der Quadratwurzel aus der absoluten Temperatur anwachsen, doch ergeben die Versuche des Verf. wie auch Lord Rayleighs ein wesentlich schnelleres Ansteigen.

V. Rothmund.

---

98. Über die Elastizität einiger Kupfernickellegierungen von A. Lessing (Dissertation, Berlin 1900). Der Verf. hat an Kupfernickellegierungen von verschiedener Zusammensetzung den Elastizitätsmodul, Torsionsmodul und deren Temperaturkoeffizienten gemessen. Diese Grössen hängen sämtlich linear von der Zusammensetzung ab im Gegensatz zum elektrischen Widerstand und dessen Temperaturkoeffizienten, welche nach Feussner und Lindeck bei einem Gehalt von ca. 50% Nickel ein Maximum, bez. Minimum aufweisen. *K. Rothmund.*

---

99. Über Potentialdifferenzen in Flammengasen und einigen festen Elektrolyten von R. v. Hasslinger (Wiener Sitzungsber. **110**, Abt. IIa, Juni

1901). Die hier mitgeteilten Beobachtungen an Elementen mit verschiedenen Metallen, in denen eine durch verstäubte Salzlösung leitend gemachte Flamme oder ein festes Oxyd als Elektrolyt dient, sind in mehrfacher Hinsicht interessant. Es zeigte sich, dass die hier auftretenden Potentialdifferenzen von den beim Voltaschen „Fundamentalversuch" beobachteten ganz verschieden sind. Eisen und Nickel waren meist positiv gegen Platin, was auf eine Passivierung hinzuweisen scheint. Die Potentialdifferenz ändert sich mit der Temperatur. Es gelang dem Verf., den Punkt aufzufinden, in dem das Element *Fe* / *LiCl*-Dampf / *Pt* das Zeichen seiner elektromotorischen Kraft wechselt. Ähnliche Erscheinungen traten auf, wenn festes Calciumoxyd den Elektrolyten bildete. *V. Rothmund.*

---

100. Über den Einfluss der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Mosotti-Clausiussche Konstante (Dissertation von T. Zietkowsky, Freiburg in der Schweiz. 1901). Der Verf. teilt die Resultate der mit fünf verschiedenen Paraffinsorten ausgeführten Messungen der Dichte, des Brechungsindex und der Dielektrizitätskonstante mit. Es fanden sich kleine Abweichungen von der Clausius-Mosottischen Formel. Ein so undefiniertes Gemenge wie das Paraffin des Handels scheint indes zu derartigen Untersuchungen wenig geeignet. *V. Rothmund.*

---

101. Über spontane Desozonisierung von E. Warburg (Sitzungsber. der Berl. Akademie 1901, 1126). Der zeitliche Verlauf der freiwilligen Zersetzung des Ozons wurde durch Messung der damit verbundenen Druckzunahme mittels eines dem früher (**37**, 224) beschriebenen Differenzialmanometer ähnlichen Apparates, der jedoch im Ozonisierungsraum kein Platin enthielt, verfolgt. Bei Zimmertemperatur folgt der Verlauf dem Gesetz der monomolekularen Reaktion, doch zeigen sich hier sehr deutlich die auch von dem Studium anderer Gasreaktionen her bekannten Unregelmässigkeiten, indem die Geschwindigkeit in anscheinend gleichen Gefässen beträchtlich verschieden und auch in demselben Gefäss nach wiederholter Ozonisierung und Desozonisierung bei höherer Temperatur nicht immer die gleiche war. Bei 100° waren diese Störungen dagegen klein und der Verlauf derjenige einer bimolekularen Reaktion. Dies weist darauf hin, dass der bei tiefern Temperaturen beobachtete „pseudomonomolekulare" Verlauf auf äussern Ursachen beruht, nämlich durch Fremdkörper oder die Gefässwände bedingt wird, während die eigentliche Zersetzungsreaktion des Ozons nach dem Gesetz der bimolekularen Reaktion verläuft. *V. Rothmund.*

---

102. Zur Theorie der Thermoelektrizität der Elektrolyte und der Metalle von Alfred H. Bucherer (Leipzig 1898). Der Verf. sucht eine nicht auf die Theorie der gasförmigen Lösungen und der elektrolytischen Dissociation beruhende thermodynamische Theorie der thermoelektrischen Erscheinungen in Elektrolyten, wie sie namentlich von Duane untersucht worden sind, zu geben. Zunächst glaubt er, einen innern Widerspruch der van't Hoffschen Lösungstheorie nachweisen zu können, indem seine Rechnung für die bei der Überführung eines gelösten Stoffes auf eine andere Temperatur gewinnbare Arbeit je nach dem Weg des Prozesses verschiedene Werte annimmt. An dem Widerspruch ist aber nicht die Lösungstheorie schuld, sondern die Art, wie der Verf.

mit der Thermodynamik umgeht. Die maximale gewinnbare Arbeit ist eben bekanntlich nur bei isothermen Prozessen vom Weg unabhängig. Somit entfallen die gegen die Grundlagen der Nernstschen Theorie der Thermoketten in Elektrolyten entwickelten Einwände. Ähnliches gilt für die weitern Rechnungen des Verf. *V. Rothmund.*

---

103. Umwandlungstemperaturen im elektromagnetischen Felde von H. du Bois (Verh. der Phys. Gesellsch. zu Berlin 1898, 148). Mit Hilfe der vom Verf. früher (Wied. Ann. **35**, 146) gegebenen Formel für die Steighöhe einer Flüssigkeit im magnetischen Felde lässt sich die Änderung berechnen, welche der Siedepunkt einer Flüssigkeit im magnetischen Felde erfährt; es dient dazu die von Lord Kelvin und Arrhenius angewendete bekannte Betrachtungsweise, durch welche aus der Höhe einer Flüssigkeitssäule auf die Änderung des Dampfdruckes derselben geschlossen wird. Die Rechnung führt unter der Voraussetzung konstanter Suszeptibilität für die Änderung der Siedetemperatur auf die Formel:

$$\delta\theta = \frac{\theta \varkappa \mathfrak{H}^2}{2 \Lambda D_f}$$

(θ abs. Temperatur, $\varkappa$ Suszeptibilität, $\mathfrak{H}$ Feldstärke, Λ Verdampfungswärme, D_f Dichte). *V. Rothmund.*

---

104. Ist die metallische Leitung verbunden mit einem Transport von Metallionen? von E. Riecke (Phys. Ztschr. **2**, 639). Um zu untersuchen, ob der Durchgang eines elektrischen Stromes durch Metalle mit einem Transport von metallischen Ionen verbunden ist, wie man nach der Ionentheorie der metallischen Leitung vermuten könnte, liefs der Verf. drei Cylinder, von denen der mittlere aus Aluminium, die beiden äussern aus Kupfer bestanden, ein Jahr lang von einem elektrischen Strom, im ganzen 958 Ampèrestunden, durchströmen und prüfte dann auf eventuelle Gewichtsänderung der einzelnen Cylinder. Das Resultat war negativ. *V. Rothmund.*

---

105. Étude critique sur les principaux concepts fondamentaux de la chimie von F. Wald (Bibliothèque du congrès international de philosophie). Der Verf. gibt hier eine zusammenfassende und mehr allgemein verständlich gehaltene Darlegung seiner Anschauungen über die chemischen Grundgesetze, die dem Leser dieser Zeitschrift aus den hier erschienenen Abhandlungen (**18**, 337. **19**, 607. **22**, 253. **23**, 78. **24**, 633) bekannt sind. *V. Rothmund.*

---

106. Über eine neue Methode zur Bestimmung von Kapillarkonstanten verdünnter Salzlösungen (Dissertation von A. Gradenwitz, Breslau 1902. Die Ausbildung einer Differentialmethode, bei welcher der Unterschied zwischen der kapillaren Steighöhe von Wasser und Lösung gemessen wird, ermöglichte es, dem Verf., die Kapillarkonstanten auch viel verdünnterer Lösungen, als bisher untersucht waren, nämlich solche von einigen Hundertstel Molen, in das Bereich der Messungen hereinzubeziehen. Studiert wurden Lösungen der Chloride und Sulfate des Natriums, Kaliums und Lithiums. Für die „spezifische Kohäsion" ergab sich, wie schon Valson gefunden hatte, und wie ja auch nicht anders zu erwarten ist,

ein additives Verhalten. Doch lässt sich gegen diese Rechnung der von Ostwald gelegentlich der Besprechung der Untersuchung von Valson gemachte Einwand erheben, dafs dies bei der annähernden Gleichheit der Oberflächenspannung äquimolekularer Lösungen eigentlich nur die Additivität in Bezug auf die Molekularvolume der Lösungen beweist. Indes hat der Verf. die annähernde Gleichheit der Oberflächenspannungen für Lösungen von gleichem Molekulargehalt, welche von Quincke u. a. behauptet, von mehrern Forschern dann freilich in Bezug auf seine Allgemeinheit bestritten worden ist, ebenfalls nicht allgemein bestätigt gefunden. *V. Rothmund.*

---

107. Das optische Drehungsvermögen des in Aminen gelösten Rohrzuckers von G. M. Wilcox (Journ. Phys. Chem. 6, 339–342. 1902). Der Verf. findet, dass Rohrzucker in Isopropylamin-, Allylamin- und Amylaminlösungen ein viel stärkeres Drehungsvermögen besitzt als in wässriger Lösung.

G. N. Lewis.

---

108. Ausdehnung eines Gases in ein Vakuum und die kinetische Gastheorie von Peter Fireman (Journ. Phys. Chem. 6, 463–466. 1902). Der Verf. behandelt die Temperaturänderungen eines in einen luftleeren Raum entweichenden Gases und kommt zum Schluss, dass dieselben nur durch die Verschiedenheit der molekularen Geschwindigkeiten verursacht werden, im Falle, dass der Joule-Thomson-Effekt zu vernachlässigen ist. Mag nun diese Schlussfolgerung gerechtfertigt sein oder nicht, so dient diese Abhandlung allenfalls dazu, die Aufmerksamkeit auf ein Problem zu richten, dessen Lösung man bei der Entwicklung der kinetischen Theorie nur zu oft auf Glauben hingenommen hat. *G. N. Lewis.*

---

109. Ableitung der Grösse des osmotischen Druckes in verdünnten Lösungen auf Grundlage der kinetischen Theorie von Peter Fireman (Journ. Phys. Chem. 6, 636–638. 1902). Ein misslungener Versuch, den osmotischen Druck zu erklären. Die Hypothesen werden nicht genau definiert und die Überlegungen dem Leser nicht klar gemacht. *G. N. Lewis.*

---

110. Die Beschränkungen des Massenwirkungsgesetzes von Wilder D. Bancroft (Journ. Phys. Chem. 6, 190–192. 1902). Der Verf. zeigt, dass, wenn die Konzentrationen der Faktoren und Produkte der chemischen Reaktion für eine Gasphase bekannt sind, es unmöglich ist, den Betrag der Reaktion in der mit der Gasphase im Gleichgewicht stehenden Lösung zu berechnen, obgleich das Henrysche Gesetz für jede der Molekülgattungen allein genommen Gültigkeit haben mag; der Grund davon liegt darin, dass für eine der Gattungen in Gegenwart der übrigen das Henrysche Gesetz die Gültigkeit verlieren kann.

G. N. Lewis.

---

111. Über eine Methode zur Bestimmung sehr kleiner Dampfdrucke unter gewissen Verhältnissen von Launcelot W. Andrews (Journ. Amer. Chem. Soc. 24, 864–865. 1902). Der Verf. schlägt zur Messung kleiner Dampfdrucke einer gelösten Substanz Durchleiten der Luft durch die Lösung und Be-

stimmung des Verlustes an Lösungsmittel und gelöstem Körper auf gravimetrischem und titrimetrischem Wege vor. Die beiden Gewichtsverluste ausgedrückt in Molen verhalten sich zu einander wie die Dampfdrucke des Lösungsmittels und des gelösten Körpers. *G. N. Lewis.*

---

112. **Eine Ableitung der Phasenregel** von J. E. Trevor (Journ. Phys. Chem. 6, 185—192. 1902). Dies ist eine formale Ableitung der Phasenregel zuerst für ein System, in welchem alle Substanzen unabhängige Komponenten sind, darauf für den allgemeinen Fall. Der Beweis ist kurz und scheint genau zu sein; er führt kein neues Prinzip ein und unterscheidet sich von seinen zahlreichen Vorgängern hauptsächlich der Form und Nomenklatur nach. *G. N. Lewis.*

---

113. **Legierungen von Zinn, Blei und Wismut** von E. S. Shepherd (Journ. Phys. Chem. 6, 519—553. 1902). Beim Erkalten einer geschmolzenen Legierung aus Blei, Zinn und Wismut lassen sich in der Temperaturenkurve drei singuläre Punkte konstatieren. Dies ist der einfachste Fall, bei dem sich drei feste Phasen ausscheiden, und der auf die Bildung von Metallverbindungen nicht schliessen lässt. Mittels einer neuen analytischen Methode wird gezeigt, dass diese drei Phasen reines Zinn, eine feste Lösung von Blei in Wismut und eine solche von Wismut in Blei sind. Die Existenz dieser Lösungen wird durch mikroskopische Beobachtungen und Ätzversuche bestätigt. Wismut vermag 5% Blei, Blei 4% Wismut aufzulösen. Die Erscheinung der Rekaleszenz wurde näher studiert, und der Verf. glaubt, sie der Bildung einer dichtern unstabilen Zinnmodifikation zuschreiben zu müssen. Dies scheint jedoch mit der Beobachtung des Verf., dass die Rekaleszenz bei keiner bestimmten konstanten Temperatur stattfindet, nicht recht zu stimmen; die zwei Phasen des Zinns sollten nämlich zusammen mit den andern zwei Phasen ein non-variantes System bilden. Die Abhandlung enthält eine Besprechung der frühern Arbeiten über denselben Gegenstand und eine Litteraturzusammenstellung. *G. N. Lewis.*

---

114. **Studien über Dampfzusammensetzung** von H. R. Carveth (Journ. Phys. Chem. 6, 237—256; 321—338. 1902). Die Abhandlungen beschäftigen sich mit der experimentellen Erreichung des Gleichgewichtes in heterogenen Systemen, die eine Dampfphase enthalten, und enthält Methoden zur Bestimmung der Siedepunktskurve und Dampfzusammensetzung binärer Gemische, zur praktischen Trennung zweier flüchtiger Flüssigkeiten und zur Bestimmung der Siedepunktskurve einer Flüssigkeit in Berührung mit einer festen Phase. *G. N. Lewis.*

Berichtigung zur Abhandlung Rutherford und Soddy:
(Diese Zeitschr. 42, 104 (1902):

Zeile 8 von unten soll es heissen Depolymerisation für Polymerisation.

Am 28. April 1903 verschied im 64. Lebensjahre der Schöpfer der chemischen Energetik

J. WILLARD GIBBS

Professor an der Yale-Universität zu New Haven.

Der allgemeinen Chemie hat er für ein Jahrhundert Form und Gehalt gegeben.

Druck von Pöschel & Trepte in Leipzig.



Referate

[illegible]

